Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1961.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

158920-61

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-DEUXIÈME.

TROISIÈME PARTIE : MAI-JUIN 1961.

TABLES SEMESTRIELLES.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1961

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 3 MAI 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

M. **Louis Glangeaud** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géologie, par la mort de M. *Paul Fallot.*

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 4 mai 1959 et enregistré sous le nº 13.960, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Mécanique.

L'Académie est invitée à participer au **Symposium international** consacré au 250e anniversaire de la naissance de **Roger Boscovich**, qui aura lieu à Dubrovnik, Yougoslavie, du 6 au 11 octobre 1961.

L'Académie est informée de la **Conférence internationale des arts chimiques**, qui se tiendra à Paris, du 25 avril au 4 mai 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont présentés

par M. **Roger Heim** : *Les plantes utiles du Gabon*, par André Raponda-Walker et Roger Sillans;

par M. **Henri Humbert** : Flore de Madagascar et des Comores (Plantes vasculaires). 110e *famille. — Dichapétalacées*, par B. Descoings.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1º *Exposé des travaux de l'Institut géographique national* (*Année* 1959). Texte et planches.

2º *A la mémoire de Paul Lemoine*, 1878-1940.

3º Commissariat à l'énergie atomique. *Dosage de l'eau dans les solvants organiques par absorption infrarouge et mesure des constantes diélectriques*, par Monique Desnoyer (Thèse, Paris).

4° *Vascular reactions of the human nasal mucosa on exposure to cold*, by Börje Drettner (Thèse, Uppsala).

5° *Chemical and biophysical studies of microscopic structures in compact bone*, av John Strandh (id.).

6° *Upper wind structure*, by T. O. Eriksson (Inaugural dissertation, Uppsala).

7° *A systematic study of* L-*absorption spectra*, by Bertil Nordfors (id.).

8° *Experimental studies of electron-gamma directional correlations*, by Bo-Göran Pettersson (id.).

9° *Experimental studies of nuclear levels in some neutron deficient thallium and mercury isotopes*, by Bo Jung (id.).

10° *Studies in exponential polynomials*, by Arne Nordlander (id.).

11° *A vida e a obra de Pasteur* (1822-1895), pelo H. C. de Souza Araujo.

12° *A search for faint blue stars.* XXIII. *Galactic clusters*, by Willem J. Luyten.

13° *Ciba foundation symposium on the nature of sleep.*

14° Académie serbe des sciences, Académies yougoslave et slovène des sciences et des arts. Comité interacadémique R. J. Bošković. Livre I. *Actes du symposium international R. J. Bošković*, 1958.

15° *Atomic energy and law. Interamerican symposium*, San Juan, Puerto Rico, 16-19 November 1959.

16° Academia Republicii populare Romîne. *Probleme actuale de biologie și științe agricole.* Lucrare dedicata G. Ionescu-Șișești, cu prilejul implinirii a 75 de ani.

17° id. *Fauna Republicii populare Romîne. Protozoa*, Volumul I, *Rhizopoda*, Fascicula 2, *Euamœbidea*, de Josif Lepși. — *Nematoda*, Volumul II, Fascicula 3, *Mermithidæ*, de D. Coman.

18° D. Barbilian. *Grupuri cu operatori* (*Teoremele de descompunere ale algebrei*) (*Groupes à opérateurs. Théorème de décomposition de l'algèbre*).

19° C. Corduneanu. *Functii aproape-periodice* (*Les fonctions presque périodiques*).

20° Académie des sciences de l'U. R. S. S., Institut d'astronomie théorique, I. D. Jongolovitch et V. M. Amelin. *Sbornik tabliz i nomogramm dlja obrabotki nablioudenii iskousstvennykh spoutnikov zemli* (*Recueil de tableaux et nomogrammes pour l'exploitation des observations des satellites artificiels de la terre*).

21° Académie des sciences de Géorgie. Institut de chimie et électrochimie appliquées. *Gidroelektrometallurgija khroma* (*Hydroélectrométallurgie du chrome*).

22° Id. P. N. Djaparidze. *Proiskhojdenie organitcheskikh vechtchestv i jizni na zemle* (*Origine des substances organiques et de la vie sur la terre*).

23° Id. *Troudy Instituta prikladnoĭ khimii i elektrokhimii* (*Travaux de l'Institut de chimie et électrochimie appliquées*). I.

24° Académie des sciences de Bielorussie. VIKTOR SEMENOVITCH BOURAKOV et ANTON ANTONOVITCH IANKOVSKIĬ. *Praktitcheskoe roukovodstvo po spektral'nomou analizou* (*Manuel pratique d'analyse spectrale*).

25° Naoutchno drouchtvo (The scientific association), Bitola. *Prilozi* (*Etudes*). I.

26° Actualité spatiale. Revue mensuelle. *L'homme et l'espace*, n° 1.

PRÉSENTATIONS, DÉSIGNATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire des méthodes physiques de l'astronomie du Collège de France, pour la première ligne, M. *André Lallemand* obtient 40 suffrages.

Pour la seconde ligne, M. *Jean-Claude Pecker* obtient 38 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne.......... M. **ANDRÉ LALLEMAND.**
En seconde ligne.......... M. **JEAN-CLAUDE PECKER.**

M. **PHILIBERT GUINIER** est désigné pour faire une *Lecture* dans la séance publique solennelle des cinq Académies, le 25 octobre 1961.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Sur la susceptibilité diamagnétique des carbures éthyléniques et acétyléniques.* Note (*) de MM. **Paul Pascal, Fernand Gallais** et **Jean-François Labarre.**

Parallèlement au travail déjà effectué par deux d'entre nous en effet Faraday [1], [2], nous nous sommes proposé de faire une étude magnétique détaillée des liaisons éthylénique et acétylénique considérées comme prototypes de liaisons faisant intervenir des électrons π. Il a fallu dans ce but augmenter le nombre et la variété des données relatives aux carbures monoéthyléniques [3] et monoacétyléniques linéaires [4]. Nous avons ainsi déterminé les susceptibilités moléculaires de 17 alcènes et de 10 alcynes linéaires (dont plusieurs isomères de position). L'ensemble de nos résultats est rassemblé dans les tableaux I et II. Pour mettre en évidence l'effet des liaisons multiples, nous avons comparé deux à deux les susceptibilités moléculaires $\chi[E]$ des alcènes et $\chi[Y]$ des alcynes à celles $\chi[A]$ des alcanes dont ils sont isologues.

Tableau I.

Alcènes linéaires.

Alcènes en position...	1.	2.	3.	4.	5.	Moyennes $\chi[E]$.	$\chi(-CH_2-)$.	$\chi[E]-\chi[A]$.
Pentène.......	54,6	-	-	-	-	54,6	-	8,5
Hexène........	66,4	65,0	66,6	-	-	66,5	11,9	7,4
Heptène.......	77,8	76,5	78,1	-	-	78,0	11,5	7,3
Octène........	88,9	87,9	88,7	88,8	-	88,8	10,8	8,2
Nonène........	100,1	-	-	100,3	-	100,2	11,4	8,1
Décène........	-	-	-	111,9	-	111,9	11,7	7,4
Undécène......	122,9	-	-	-	123,4	123,2	11,3	6,8
Tétradécène....	157,2	-	-	-	-	157,2	11,3	9,0
						Moyenne.......	11,41	7,8

On trouvera dans le tableau III les résultats de nos mesures sur la série complète des alcanes linéaires allant de C_6H_{14} à $C_{16}H_{34}$ et ceux obtenus successivement par Broersma [5] [dont les valeurs confirment celles indiquées antérieurement par Farquharson et Sastri [6], Cabrera [7] et Manzoni-Ansidei [8] et retrouvées ultérieurement en partie par Trew [9] et Fava et Iliceto [10]], par Hoarau [11] et par Angus et coll. [12].

Pour calculer les différences $\chi[E]-\chi[A]$ et $\chi[Y]-\chi[A]$ qui figurent dans les dernières colonnes des tableaux I et II, nous avons utilisé des

valeurs moyennes (colonne 7, tableau I; colonne 6, tableau II; colonne 6, tableau III) obtenues, pour ce qui est des alcanes en utilisant toutes les données connues, pour ce qui est des alcènes et des alcynes en utilisant toutes les données présentées, *à l'exception de celles qui sont relatives aux carbures dont la liaison multiple occupe la position* 2-3. Cette position paraît en effet correspondre à des valeurs de susceptibilités diamagnétiques moléculaires un peu moins élevées que les autres [ce qui ne va pas dans le sens de la prévision théorique [13] mais avait déjà été observé par Pascal [14], [15] dans le cas des heptynes 1 et 2].

TABLEAU II.

Alcynes linéaires.

Alcynes en position...	1.	2.	3.	4.	Moyennes $\chi[Y]$.	$\chi(-CH_2-)$.	$\chi[Y]-\chi[A]$.
Hexyne........	64,5	63,2	64,2	-	64,4	-	9,5
Heptyne.......	75,9	74,6	-	-	75,9	11,5	9,4
Octyne........	87,3	85,9	87,2	87,2	87,2	11,3	9,8
Nonyne........	98,5	-	-	-	98,5	11,3	9,8
					Moyenne........	$11,3_7$	9,6

TABLEAU III.

Alcanes linéaires.

	Broersma.	Angus.	Hoarau.	Ce Mémoire.	Moyennes $\chi[A]$.	$\chi(-CH_2-)$.	$2\chi(CH_3-)$.
Pentane.......	$63,0_5$	-	-	-	63,1	-	28,9
Hexane........	$74,0_5$	$73,6_3$	$74,0_0$	$73,8_0$	73,9	10,8	28,3
Heptane.......	$85,2_4$	$85,3_8$	$85,5_0$	$85,0_2$	85,3	11,4	28,3
Octane........	$96,6_3$	$96,9_3$	$97,0_0$	$97,2_2$	97,0	11,7	28,6
Nonane........	$108,1_3$	-	$108,0_0$	$108,9_0$	108,3	11,3	28,5
Décane........	$119,5_1$	-	-	$119,0_0$	119,3	11,0	28,1
Undécane......	-	-	130,3	129,7	130,0	10,7	27,4
Dodécane......	-	-	142,1	142,0	142,1	12,1	28,1
Tridécane......	-	-	153,5	154,0	153,8	11,7	28,4
Tétradécane....	-	-	-	166,2	166,2	12,4	29,4
Pentadécane...	-	-	-	177,3	177,3	11,1	29,1
Hexadécane....	$187,6_3$	-	-	188,3	188,0	10,7	28,4
					Moyenne........	$11,3_6$	28,4

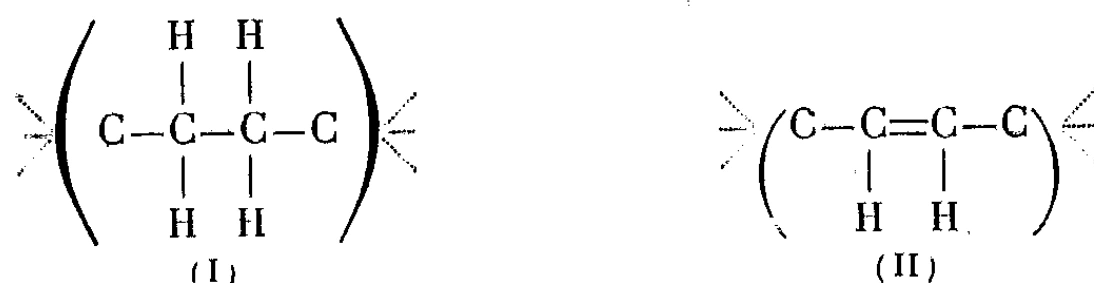
Dans ces conditions, les quantités $\chi[E]-\chi[A]$ et $\chi[Y]-\chi[A]$ varient entre + 6,8 et 9,0 et 9,4 et 9,8 respectivement, leurs valeurs moyennes étant de + 7,8 et + $9,6.10^{-6}$ (en unités C.G.S. et rapportées à la susceptibilité massique de l'eau, soit — $0,720.10^{-6}$).

D'un point de vue théorique, il est intéressant de comparer ces différences expérimentales avec celles que l'on peut calculer à partir des contributions des diverses liaisons (C—C) et (C—H) que Guy et Tillieu ont obtenues par voie théorique [16], [17], [18] pour les divers états d'hybridation des atomes de carbone (approximation de Coulson). Ces valeurs

sont les suivantes (compte non tenu de la contribution des électrons K évaluée à — 0,15.10⁻⁶ par atome de carbone) :

	$\chi \times 10^{+6}$.		$\chi \times 10^{+6}$.
$C_{sp^3}—C_{sp^3}$	$-3,10$	$(C_{sp^2}—C_{sp^2})_\pi$	$-3,08$
$C_{sp^2}—C_{sp^2}$	$-2,60$	$2(C_{sp}—C_{sp})_\pi$	$-8,98$
$C_{sp}—C_{sp}$	$-2,38$	$C_{sp^3}—H$	$-4,02$
$C_{sp^3}—C_{sp^2}$	$-3,01$	$C_{sp^2}—H$	$-3,74$
$C_{sp^3}—C_{sp}$	$-2,91$	$C_{sp}—H$	$-3,33$

Les modifications qui interviennent dans le cas le plus général, en passant d'un alcane à un alcène se réduisent, en fait, à la substitution du motif (II) au motif (I)



La susceptibilité propre de ces motifs peut être évaluée de la manière suivante :

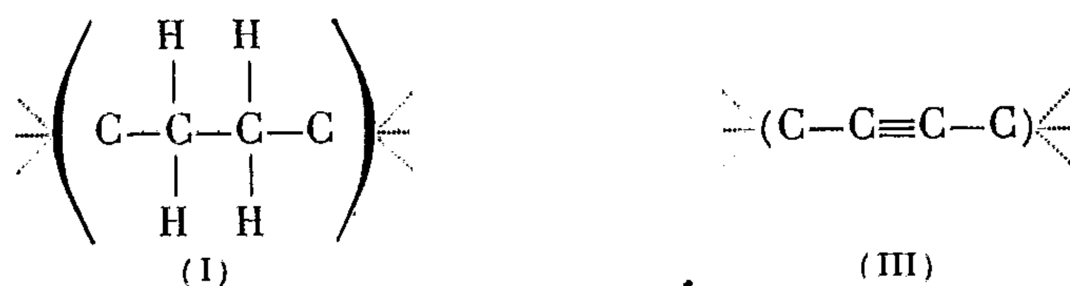
$$\chi(\text{I}) = \chi(C_{sp^3}—C_{sp^3}) + 2\chi(C_{sp^3}—C_{sp^3}) + 4\chi(C_{sp^3}—H),$$
$$\chi(\text{II}) = \chi(C_{sp^2}—C_{sp^2})_\sigma + \chi(C_{sp^2}—C_{sp^2})_\pi + 2\chi(C_{sp^2}—C_{sp^3}) + 2\chi(C_{sp^2}—H),$$

ce qui entraîne

$$\boxed{\chi(\text{ène}) - \chi(\text{ane}) = \chi(\text{II}) - \chi(\text{I}) = +6,2.10^{-6}.}$$

On voit que cette valeur est en assez bon accord avec notre résultat expérimental, soit $\chi[E] - \chi[A] = +7,8.10^{-6}$.

Dans le cas des alcynes, les motifs qui interviennent sont :



avec

$$\chi(\text{III}) = \chi(C_{sp}—C_{sp})_\sigma + 2\chi(C_{sp}—C_{sp})_\pi + 2\chi(C_{sp}—C_{sp^3})$$

d'où

$$\boxed{\chi(\text{yne}) - \chi(\text{ane}) = \chi(\text{III}) - \chi(\text{I}) = +8,2.10^{-6}}$$

valeur dont l'écart avec le résultat expérimental $\chi[Y] - \chi[A] = +9,6.10^{-6}$ est du même ordre de grandeur que dans le cas des alcènes.

D'un point de vue pratique, les quantités $\chi[E] - \chi[A]$ et $\chi[Y] - \chi[A]$ ne seraient pas d'un emploi commode pour le calcul de la susceptibilité moléculaire d'un carbure non saturé; il est préférable à cet égard de disposer,

soit de la susceptibilité des liaisons multiples, soit des incréments qui, sous ce rapport, les distinguent d'une liaison simple.

Pour ce qui est de ces incréments en particulier, ils doivent rendre compte à la fois de la contribution des liaisons π et des modifications de susceptibilité des liaisons σ entraînées par le changement d'hybridation des atomes de carbone.

Ces deux facteurs étant indissociables à l'heure actuelle sur le plan expérimental, on peut écrire dans ces conditions :

$$\chi(\text{ène}) = \chi(\text{ane}) - 2\chi(\text{C—H}) + \Delta(=),$$

d'où

$$\boxed{\Delta(=) = \chi[\text{E}] - \chi[\text{A}] + 2\chi(\text{C—H})}$$

et

$$\chi(\text{yne}) = \chi(\text{ane}) - 4\chi(\text{C—H}) + \Delta(\equiv),$$

d'où

$$\boxed{\Delta(\equiv) = \chi(\text{Y}) - \chi[\text{A}] + 4\chi(\text{C—H}).}$$

Il est donc nécessaire, pour évaluer $\Delta(=)$ et $\Delta(\equiv)$, de disposer d'une valeur de la susceptibilité de la liaison (C—H), ce qui suppose d'ailleurs que soit connue également celle de la liaison (C—C). Il nous a paru intéressant d'appliquer au calcul de ces données fondamentales la méthode qui nous a conduit à de bons résultats en effet Faraday ([1]).

En admettant que les susceptibilités moléculaires des alcanes étudiés soient les termes d'une progression arithmétique, on peut attribuer au chaînon (—CH_2—) la contribution moyenne

$$\chi(-\text{CH}_2-) = -11{,}3_6 \cdot 10^{-6}.$$

Il est à remarquer que nous pouvons par ailleurs déduire deux autres valeurs de cette contribution de l'étude des séries d'alcènes et d'alcynes rapportées dans les tableaux I et II, soit respectivement $-11{,}4_1$ et $-11{,}3_7 \cdot 10^{-6}$. L'ensemble de ces mesures nous montre que nous retrouvons bien la valeur

$$a = \chi(-\text{CH}_2-) = -11{,}4 \cdot 10^{-6}$$

qui est d'ailleurs la plus généralement adoptée aujourd'hui.

Ce résultat étant admis, nous pouvons l'utiliser pour déduire de la susceptibilité d'un alcane linéaire la contribution propre aux deux groupements méthyle terminaux. On trouve ainsi en moyenne

$$b = 2\chi(\text{CH}_3-) = -28{,}4 \cdot 10^{-6}.$$

En admettant que toutes les liaisons C—C d'une part et toutes les liaisons C—H de l'autre soient identiques dans un alcane, on peut alors calculer

$$\chi(\text{C—C}) = \frac{3a-b}{2} \quad \text{et} \quad \chi(\text{C—H}) = \frac{b-a}{4},$$

soit

$$\boxed{\chi(C-C) = -2,9_0\ 10^{-6}; \quad \chi(C-H) = -4,2_5.10^{-6}.}$$

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles obtenues de manière absolument théorique par Guy et Tillieu ([16]) ainsi qu'à celles proposées par Pacault et coll. ([19]) qui introduisent un incrément méthyle qui n'intervient pas dans notre calcul.

	$C_{sp^3}-C_{sp^3}$.	$C_{sp^3}-H$.
Guy et Tillieu.............	$-3,1_8$	$-4,0_6$
Pacault....................	$-3,7$	$-3,8_5$
Ce Travail................	$-2,9_0$	$-4,2_5$

Nos valeurs, pas plus que celles de Pacault et coll., ne s'identifient tout à fait avec les susceptibilités théoriques de Guy et Tillieu, bien que nous nous en rapprochions davantage quant à la liaison C—C.

Quoi qu'il en soit, nous pouvons maintenant calculer nos incréments de liaisons non saturées :

$$\Delta(=) = +7,8 - 2 \times 4,2_5 = -0,7.10^{-6},$$

ce qui signifie qu'une double liaison compte au total pour

$$\chi(C=C) = \chi(C-C)_\sigma + \Delta(=) = -2,9_0 - 0,7 = \boxed{-3,6.10^{-6}.}$$

On a de même

$$\Delta(\equiv) = +9,6 - 4 \times 4,2_5 = -7,4.10^{-6},$$

ce qui signifie ici encore que

$$\chi(C\equiv C) = \chi(C-C)_\sigma + \Delta(\equiv) = -2,9_0 - 7,4 = \boxed{-10,3.10^{-6}.}$$

Précisons que si l'on désire employer les incréments $\Delta\,(=)$ et $\Delta\,(\equiv)$ pour le calcul de la susceptibilité d'une molécule renfermant une ou plusieurs liaisons multiples non conjuguées, on doit :

1° traiter celles-ci comme des liaisons simples formées à partir d'atomes de carbone tétraédriques;

2° ajouter pour chacune d'entre elles celui des incréments ci-dessus qui convient.

En conclusion, nous voudrions souligner que :

1° les liaisons éthylénique et acétylénique sont caractérisées par des modules de susceptibilité *négatifs* (c'est-à-dire *diamagnétiques*);

2° les incréments $\Delta\,(=)$ et $\Delta\,(\equiv)$ qui les distinguent d'une liaison simple sont, soit *presque nul* $[\Delta(=)]$, soit *fortement négatif* $[\Delta(\equiv)]$, ce qui signifie que dans une systématique de susceptibilités de liaisons, à la différence de ce qui s'observe dans les systématiques atomiques, on ne retrouve plus l'idée suivant laquelle l'insaturation se traduit par une dépréciation de diamagnétisme.

Nous pouvons d'ailleurs remarquer que les études théoriques les plus récentes dans ce domaine conduisent à des résultats de même sens : Dorfman ([20]) d'une part (dans le cas des liaisons C=C, C≡C, C=O, C≡N, ...) prévoit que l'insaturation doit se traduire par une exaltation de diamagnétisme « analogue à celle observée en réfraction moléculaire »; Baudet, Guy et Tillieu ([21]) d'autre part, attribuent à la liaison C≡N un module diamagnétique ($-9{,}25.10^{-6}$) très supérieur en valeur absolue à celui de la liaison $(C—N)_\sigma$ ($-2{,}37.10^{-6}$), tandis que Yoshida ([22]) a confirmé expérimentalement que le module de la liaison C=S ($-11{,}1.10^{-6}$) est plus grand en valeur absolue que celui de la liaison $(C—S)_\sigma$.

(*) Séance du 24 avril 1961.

([1]) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.
([2]) F. GALLAIS, D. VOIGT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2157.
([3]) *Éthène* (gaz) : V. I. VAIDYANATHAN et B. SINGH, *Indian J. Phys.*, 7, 1932, p. 19; V. I. VAIDYANATHAN, *Nature* (Londres), 128, 1931, p. 189; F. BITTER, *Phys. Rev.*, 33, 1929, p. 389.
Propène-1 (liquide) et *butène*-2 trans : J. R. LACHER, J. W. POLLOCK, W. E. JOHNSON et J. D. PARK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2838.
Hexène-1 : P. PASCAL, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1596.
Octène-1 : P. PASCAL, *Ann. Chim. Phys.*, 19, 1910, p. 5; 25, 1912, p. 289.
([4]) *Éthyne* (gaz) : F. BITTER, *Phys. Rev.*, 33, 1929, p. 389.
Heptyne-1 et *heptyne*-2 : P. PASCAL, *Bull. Soc. Chim.*, 11, 1912, p. 636; *Ann. Chim. Phys.*, 29, 1913, p. 218.
([5]) S. BROERSMA, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 873.
([6]) J. FARQUHARSON et M. V. C. SASTRI, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 1476.
([7]) B. CABRERA, *J. Chim. Phys.*, 38, 1941, p. 1.
([8]) R. MANZONI-ANSIDEI, *Boll. sci. Fac. Chim. industr. Bologna*, 5, 1944, p. 5.
([9]) V. C. G. TREW, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 604.
([10]) A. FAVA et A. ILICETO, *Ricerca Sc.*, 24, 1954, p. 604.
([11]) J. HOARAU, *Ann. Chim.*, [13], 1, 1956, p. 554.
([12]) W. R. ANGUS, G. I. W. LLEWELYN et G. STOTT, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 1959, p. 887.
([13]) J. GUY et J. TILLIEU, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 1117.
([14]) P. PASCAL, *Bull. Soc. Chim.*, 11, 1912, p. 636.
([15]) P. PASCAL, *Ann. Chim. Phys.*, 29, 1913, p. 218.
([16]) J. GUY et J. TILLIEU, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 382.
([17]) J. GUY et J. TILLIEU, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1279.
([18]) J. GUY et J. TILLIEU, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1436.
([19]) A. PACAULT, N. LUMBROSO et J. HOARAU, *Conf. de Broglie*, éd. *Revue d'Optique théor. et instr.*, Paris, 1953.
([20]) YA. G. DORFMAN, *Zh. fiz. Khim.*, 33, 1959, p. 1299; *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 119, 1958, p. 305.
([21]) J. BAUDET, J. TILLIEU et J. GUY, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1756.
([22]) K. YOSHIDA, *Sci. Repts Research Inst.*, Tohoku Univ., [A], 11, 1959, p. 422.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les types embryonomiques par superposition en embryogénie. Exemples chez les Dicotylédones.* Note (*) de M. **René Souèges**.

Les types par superposition empruntent leurs caractères à des types déjà définis. Ils obéissent à des lois et se distinguent des Sous-archétypes en ce sens que leurs différences caractéristiques peuvent apparaître à toutes les étapes du développement et ne constituent pas nécessairement des indices de perfection; elles doivent être rapportées à des facteurs héréditaires d'influence très profonde et d'origine lointaine.

La troisième catégorie de types embryonomiques qui a été distinguée est celle des types par superposition. Ils ont été généralement mal compris, difficilement dégagés des deux autres ([1]), laissés à l'écart des descriptions et des classifications, et finalement, en tout désespoir de cause semble-t-il, réunis sous le titre très large et imprécis de « variations ».

Nous les avons définis comme constituant une catégorie dans laquelle les lois du développement sont, au cours d'une première étape, conformes à celles d'un type fondamental ou dérivé déjà établi; puis traduisant, aux étapes suivantes, des processus embryogéniques relatifs à d'autres types fondamentaux ou dérivés.... On peut ainsi distinguer, dans ces caractères différentiels, des caractères de départ, de premier ordre, qui apparaissent aux premiers stades, à la deuxième ou troisième génération par exemple, et des caractères de superpositions, de deuxième ordre, qui s'observent plus tard à des périodes de division marquant des étapes distinctes du développement. Cette définition ne peut manquer de soulever quelques objections, car elle admet la connaissance préalable des types participant à la superposition. Or, on ne peut savoir, en présence d'un type nouvellement découvert, lorsqu'on manque d'éléments de comparaison, si ce type doit être classé parmi les superposés ou parmi les superposants. En outre, il faut reconnaître qu'il s'agit là d'une affaire de circonstances, du hasard qui a présidé à l'ordre des recherches.

En règle générale, c'est à des Archétypes véritables que sont empruntés les caractères essentiels de départ, ceux-ci se confondant le plus souvent avec des indices indiscutables de primitivité et consistant dans des différenciations moins précoces, des spécialisations moins parfaites, une division du travail physiologique moins poussée, en somme dans une marche moins accélérée vers la perfection.

Proarchétypes, Archétypes proprement dits, et Sous-archétypes peuvent intervenir dans le développement des types par superposition.

Les Sous-archétypes peuvent être parfois confondus avec ces derniers. Ils en diffèrent en ce sens, qu'ils dépendent des deux lois primordiales de l'origine et des destinées des blastomères, qu'ils offrent des différences essentielles dès la deuxième génération et des différenciations précoces traduisant une marche plus accélérée vers la perfection, tandis que les types par

superposition dépendent des quatre lois embryogéniques, que les différences peuvent se produire au cours des quatre premières générations et qu'ils n'offrent pas nécessairement des différenciations précoces.

L'histoire abrégée des types par superposition comprendra : 1° des tableaux *récapitulatifs* des lois du développement tels qu'ils ont été dressés à l'occasion des recherches originales et qui ont permis de déterminer la place du type considéré dans la classification périodique; 2° des tableaux *comparatifs* montrant la part prise par chacun des superposants à la construction du superposé.

EXEMPLES DE TYPES PAR SUPERPOSITION.

A. *Helianthemum guttatum* Mill. (*Bull. Soc. bot. Fr.*, 84, 1937, p. 405).

FORMULES DU TABLEAU *récapitulatif* DES LOIS DU DÉVELOPPEMENT.

Première génération : Deux cellules, deux étages :

$$ca = pvt + pco + phy + icc; \qquad cb = iec + co + s$$ [2].

Deuxième génération (tétrade) : Quatre cellules, quatre étages :

$l = pvt + pco$; $l' = phy + icc$; $m = iec + co + s$ (en partie); $ci = s$ (en partie).

Troisième génération (quadrants) : Six cellules, quatre étages, les mêmes.

Quatrième génération (octants) : Douze cellules, six étages :

$$l = pvt + pco; \qquad l' = phy + icc; \qquad d = iec + co; \qquad f + n + n' = s.$$

TABLEAU *comparatif* DE SUPERPOSITION DU *Myosurus minimus* L. ET DU *Nicotiana Tabacum* L., CHEZ L'*Helianthemum guttatum* MILL.

Myosurus.	*Nicotiana.*	*Hélianthemum.*
	Première génération (proembryon bicellulaire).	
Mégarchétype IV $cb = iec + co + s$	Mégarchétype V $cb = co + s$	Mégarchétype IV $cb = iec + co + s$
	Deuxième génération (tétrade).	
Tétrade en A_2, 3 étages : $q + m + ci$	Tétrade en C_2, 4 étages : $l + l' + m + ci$	Tétrade en C_2, 4 étages : $l' + l' + m + ci$
	Troisième génération (quadrants).	
8 cellules, 3 étages (les mêmes)	6 cellules, 4 étages (les mêmes)	6 cellules, 4 étages (les mêmes)
	Quatrième génération (octants).	
16 cellules, 6 étages : $l + l'$ = octants; $m = iec + co$; $n + o + p = s$	12 cellules, 6 étages : $l + l'$ = octants; $d = co$; $f + n + n' = s$	12 cellules, 6 étages : $l + l'$ = octants; $d = iec + co$; $f + n + n' = s$

Rapports de superposition. — I. Avec le *Myosurus* : 1° même mégarchétype et par conséquent mêmes lois des destinées, fixées, pour *cb*, dès la première génération; 2° équipollence des blastomères jusqu'à la quatrième génération, c'est-à-dire jusqu'à formation du proembryon à 16 cellules; 3° même hypophyse véritable (*iec* + *co*), produite par *m* chez le *Myosurus*, par sa fille, *d*, chez l'*Helianthemum*; 4° cloisons anticlines dans les octants.

II. Avec le *Nicotiana* : même tétrade, en C_2, dès la deuxième génération;

2° même proembryon hexacellulaire à la troisième génération, avec quadrants disposés en deux dyades superposées; 3° même proembryon dodécacellulaire à la quatrième génération. Par conséquent, jusqu'à ce stade, même lois des origines, du nombre et disposition des blastomères; 4° même origine du primordium de la coiffe aux dépens de *d*, fille de *m*; 5° même origine du suspenseur aux dépens de $f + n + n'$.

B. *Claytonia perfoliata* Donn. (*Comptes rendus*, 221, 1945, p. 111).

FORMULES DU TABLEAU *récapitulatif* DES LOIS DU DÉVELOPPEMENT.

Première génération : Deux cellules, deux étages :

$$ca = pco + pvt; \quad cb = phy + icc + iec + co + s.$$

Deuxième génération (tétrade) : Quatre cellules, trois étages :

$$q = pco + pvt; \quad m = phy + icc; \quad ci = iec + co + s.$$

Troisième génération (quadrants) : Huit cellules, quatre étages :

$$q = pco + pvt; \quad m = phy + icc; \quad n = iec; \quad n' = co + s.$$

Quatrième génération (octants) : Seize cellules, six étages :

$$l = pvt; \quad l' = pco; \quad m = phy + icc; \quad n = iec; \quad o = co; \quad p = s.$$

TABLEAU *comparatif* DE SUPERPOSITION DU *Polygonum Persicaria* L. ET DU *Senecio vulgaris* L., CHEZ LE *Claytonia perfoliata* DONN.

Polygonum.	*Senecio.*	*Claytonia.*
	Première génération (proembryon bicellulaire).	
Mégarchétype III	Mégarchétype II	Mégarchétype II
$cb = 1/2\, phy + icc + iec + co + s$	$cb = phy + icc + iec + co + s$	$cb = phy + icc + iec + co + s$
	Deuxième génération (tétrade).	
en A_2, avec $q = 1/2\, phy + pvt + pco$	en A_2, avec $q = pvt + pco$	en A_2, avec $q = pvt + pco$
	Troisième génération (quadrants).	
8 cellules, 4 étages :	8 cellules, 4 étages :	8 cellules, 4 étages :
$q = 1/2\, phy + pvt + pco;$	$q = pvt + pco;$	$q = pvt + pco;$
$m = 1/2\, phy + icc + iec;$	$m = phy + icc + n = iec;$	$m = phy + icc$
$n = co; \; n' = s$	$n' = co + s$	$n = iec; \; n' = co + s$
	Quatrième génération (octants).	
16 cellules, 6 étages :	16 cellules, 5 étages :	16 cellules, 6 étages :
$l = pvt + pco; \; l' = 1/2\, phy;$	$q = pvt + pco;$	$l = pvt; \; l' = pco;$
$m = 1/2\, phy + icc + iec;$	$m = phy + icc; \; n = iec;$	$m = phy + icc;$
$n = co; \; o + p = s$	$o = co; \; p = s$	$n = iec; \; o = co; \; p = s.$

Rapports de superposition. — I. Avec le *Polygonum Persicaria* : 1° mêmes lois des origines, nombre et disposition des blastomères jusqu'à la quatrième génération; 2° même séparation des octants en deux étages à la même génération cellulaire.

II. Avec le *Senecio* : 1° même mégarchétype II; 2° même destinée de *cb*, à la première génération, de *q*, à la deuxième, de *m*, *n* et *n'* à la troisième; 3° même production du primordium de la coiffe aux dépens de *o*, à la quatrième génération; 4° même production d'un suspenseur aux dépens de *p*, à la même génération.

C. *Polygala vulgaris* L. (*Comptes rendus*, 213, 1941, p. 447).

FORMULES DU TABLEAU *récapitulatif* DES LOIS DU DÉVELOPPEMENT.

Première génération : Deux cellules, deux étages :

$$ca = pco + pvt; \quad cb = phy + icc + iec + co + s.$$

Deuxième génération (tétrade) : Quatre cellules, trois étages :

$$q = pco + pvt; \quad m = phy + icc; \quad ci = iec + co + s.$$

Troisième génération (quadrants) : Huit cellules, quatre étages :

$$q = pco + pvt; \quad m = phy + icc; \quad n = iec + co; \quad n' = s.$$

Quatrième génération (pas d'octants) : Quatorze ou seize cellules, quatre ou cinq étages :

$$q = pco + pvt; \quad m = phy + icc; \quad n = iec + co; \quad n' \text{ (ou } o + p) = s.$$

TABLEAU *comparatif* DE SUPERPOSITION DU *Senecio vulgaris* L. ET DU *Geum urbanum* L. CHEZ LE *Polygala vulgaris* L.

Senecio.	*Geum.*	*Polygala.*
	Première génération (proembryon bicellulaire).	
Mégarchétype II $cb = phy + icc + iec + co + s$	Id.	Id.
	Deuxième génération (tétrade).	
Tétrade en A_2 (1er groupe) $q = pco + pvt$; $m = phy + icc$; $ci = iec + co + s$	Tétrade en B_2 (2e groupe) Id.	Tétrade en A_2 (1er groupe) Id.
	Troisième génération (quadrants).	
8 cellules, 4 étages : $q = pvt + pco$; $m = phy + icc$; $n = iec$; $n' = co + s$	8 cellules, 4 étages : $q = pvt + pco$; $m = phy + icc$; $n = iec + co + s$ (partie); $n' = s$ (partie)	8 cellules, 4 étages : $q = pvt + pco$; $m = phy + icc$; $n = iec + co$; $n' = s$
	Quatrième génération (blastomères homologues d'octants).	
16 cellules, 5 étages : $q = pvt + pco$; $m = phy + icc$; $n = iec$; $o = co$; $p = s$	12-16 cellules, 6 étages : $q = pvt + pco$; $m = phy + icc$; $r = iec + co + s$ (partie); $t + o + p = s$ (partie)	16 cellules, 5 étages : $q = pvt + pco$; $m = phy + icc$; $n = iec + co$; $o + p = s$

Rapports de superposition.—I. Avec le *Senecio* : 1° même mégarchétype II; 2° même octocellulaire et même dioctocellulaire aux troisième et quatrième générations. Par conséquent, mêmes lois des origines, nombre et disposition des blastomères jusqu'à la quatrième génération.

II. Avec le *Geum* : 1° même mégarchétype II; 2° même hypophyse véritable ($iec + co$) produite par n chez le *Polygala*, par sa fille ou petite-fille chez le *Geum*; 3° même cellule épiphysaire, homologue d'octant, et parfois, chez le *Polygala*, groupe épiphysaire produit par deux cellules filles de quadrants.

L'*Impatiens Balfourii* Hook. (*Comptes rendus*, 220, 1945, p. 837) offre les mêmes caractères que le *Polygala vulgaris* et prend place à son côté dans la catégorie des types par superposition.

D. *Polemonium cæruleum* L. (*Comptes rendus*, 208, 1939; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 86, 1939, p. 294).

FORMULES DU TABLEAU *récapitulatif* DES LOIS DU DÉVELOPPEMENT.

Première génération : Deux cellules, deux étages :

$$ca = pvt + pco + phy + icc + iec; \qquad cb = co + s.$$

Deuxième génération (tétrade) : Quatre cellules, quatre étages :

$cc = pco + pvt$; $cd = phy + icc + iec$; $m = co + s$ (en partie); $ci = s$ (en partie).

Troisième génération (quadrants) : Huit cellules, six étages :

$$cc = pco + pvt; \quad cd = phy + icc + iec; \quad d = co; \quad f + n + n' = s.$$

Quatrième génération (pas d'octants) : Douze cellules, six étages, les mêmes.

TABLEAU *comparatif* DE SUPERPOSITION DE L'*Hyoscyamus niger* L. ET DU *Myosotis hispida* SCHLECHT., CHEZ LE *Polemonium cæruleum* L.

Hyoscyamus.	*Myosotis.*	*Polemonium.*
	Première génération (proembryon bicellulaire).	
Mégarchétype V $cb = co + s$	Mégarchétype III $cb = 1/2\,phy + icc + ice + co + s$	Mégarchétype V $cb = co + s$
	Deuxième génération (tétrade).	
Tétrade en C_2, 4 étages : $cc = pvt + pco$; $cd = phy + icc + iec$; $m = co + s$ (partie); $ci = s$ (partie)	Tétrade en C_2, 4 étages : $cc = pvt + pco$; $cd = 1/2\ phy$; $m = 1/2\ phy + icc$; $ci + iec + co + s$	Tétrade en C_2, 4 étages : $cc = pvt + pco$; $cd = phy + icc + iec$ $m = co + s$ (partie); $ci = s$ (partie)
	Troisième génération (quadrants ou blastomères homologues).	
8 cellules, 6 étages : $cc = pvt + pco$; $cd = phy + icc + iec$; $d = co$; $f + n + n' = s$	6 cellules, 4 étages : (ceux de la 2[e] génération)	8 cellules, 6 étages : $cc = pvt + pco$; $cd = phy + icc + iec$; $d = co$; $f + n + n' = s$
	Quatrième génération (octants ou blastomères homologues).	
12 cellules, 6 étages : (ceux de la 3[e] génération)	12 cellules, 5 étages : $cc = pvt + pco$; $cd = 1/2\ phy$; $m = 1/2\ phy + icc$; $n = iec + co$; $n' = s$	12 cellules, 6 étages : (ceux de la 3[e] génération)

Rapports de superposition. — I. Avec l'*Hyoscyamus* : 1° même mégarchétype V; 2° même équipollence des blastomères jusqu'à la quatrième génération et même proembryon à six étages à ce même stade; 3° mêmes lois des origines, nombre et destinées des blastomères; 4° même origine du primordium de la coiffe aux dépens de *d*, à la troisième génération.

II. Avec le *Myosotis* : 1° dès la tétrade, à la deuxième génération, cloison oblique en *cc*, séparant deux blastomères juxtaposés hétérodynames; 2° à la quatrième génération, même proembryon dodécacellulaire avec quatre octants supérieurs groupés en tétraèdre; 3° même cellule épiphysaire produite par celui de ces octants qui occupe le sommet du proembryon.

Le *Silaus pratensis* Bess. (*Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1948) et le *Peucedanum austriacum* Koch. (*Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1327) obéissent à des règles identiques à celles du *Polemonium*, et se rangent à ses côtés, à titre de types par superposition.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 2e fasc., 1939, p. 17 et 27, Hermann, Paris; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1536 et 2481.

(2) *Voir* pour la signification des lettres, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2486.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Sur la teneur en œstrogènes du sang du Saumon adulte* (Salmo salar *L.*), *en eau douce.* Note (*) de Mme **Lise Cedard**, MM. **Maurice Fontaine** et **Tadasi Nomura** (1).

Étude des fluctuations de la teneur en œstrogènes du sang du Saumon adulte (*Salmo salar* L.), en eau douce, au cours du cycle d'activité génitale. Hypothèses sur certains aspects de leur rôle physiologique.

Poursuivant l'étude des fluctuations d'activité endocrine du Saumon, au cours de ses migrations et de son évolution génitale, nous apportons ici quelques données relatives à la teneur en œstrogènes du sang de Saumon à trois étapes de sa vie en eau douce :

1° peu après son entrée dans les fleuves, alors que la maturation génitale n'est pas encore apparemment commencée : Saumon de montée (mars-avril) (Peyrehorade, Gaves Réunis) (4 ♀, 5 ♂);

2° sur les frayères (glandes génitales mûres) : Saumon frayant (décembre) (Oloron Sainte-Marie, Gave d'Oloron) (7 ♀, 3 ♂);

3° lors de la migration catadrome (glandes génitales au repos) : Saumon retournant, après la fraye, en mer, dit *Mended* (mars) (Sorde, Gave d'Oloron) (4 ♀, 2 ♂).

Tous les échantillons de sang ont été recueillis, par section de l'aorte caudale sur des poissons du bassin de l'Adour. Le sang hépariné était aussitôt placé dans la neige carbonique et expédié aux laboratoires où les dosages étaient effectués selon la technique précédemment décrite (Cedard) (2), (Cedard et Nomura) (3). Cette méthode comporte une séparation des œstrogènes sanguins en deux fractions, phénolique faible (œstrone et œstradiol) et phénolique forte (œstriol), suivie d'une purification par chromatographie de partage sur colonne de celite.

Les œstrogènes sont ensuite dosés par leur fluorescence dans l'acide sulfurique à chaud. Le tableau ci-dessous donne les moyennes obtenues pour les divers stades étudiés.

Teneur en œstrogènes du sang de Saumon (Salmo salar *L.*).
(Valeurs moyennes exprimées en microgrammes pour 100 ml de sang.)

Stade		Œstrone.	Œstradiol.	Œstriol.	Totaux.
Saumon de montée	♀...	0,6 ± 0,1 (0,27)(*)	0,45 ± 0,18 (0,49)	Nul	1,10 ± 0,26 (0,7)
(mars-avril).	♂...	0,9 ± 0,07 (0,12)	0,96 ± 0,49 (0,85)	»	1,03 ± 0,55 (0,96)
Saumon frayant	♀...	2,2 ± 0,3 (0,6)	Nul	2,9 ± 0,9 (1,8)	5,15 ± 1,12 (2,2)
(décembre).	♂...	2,7 ± 1,3 (2,9)	0,9 ± 0,7 (1,7)	3,4 ± 2,7 (6,2)	7,02 ± 1,93 (4,3)
Saumon Mended	♀...	0,2 ± 0,07 (0,15)	0,27 ± 0,17 (0,34)	0,9 ± 0,58 (1,15)	1,3 ± 0,75 (1,5)
(mars).	♂...	0,25 ± 0,25 (0,35)	Nul	Nul	0,25 ± 0,25 (0,35)

(*) $y \pm s(\sigma)$ (y, moyenne; s, erreur standard de la moyenne; σ déviation standard.)

Les conclusions qui se dégagent de ce tableau sont les suivantes :

La teneur totale en œstrogènes, faible chez le Saumon de montée, s'élève

considérablement chez le Saumon frayant, puis diminue chez le Mended. L'œstriol ou une hormone très voisine ([4]) apparaît seulement chez le Saumon frayant; il disparaît plus ou moins complètement chez le Saumon Mended. A aucune des étapes envisagées, des différences liées au sexe n'apparaissent significatives.

Il est particulièrement remarquable de constater que le Saumon mâle frayant peut présenter des teneurs en œstriol du sang au moins aussi élevées que la femelle au moment de la fraye, alors que dans l'espèce humaine l'œstriol n'a été signalé que chez les individus du sexe féminin.

Quels peuvent être les lieux de formation et le rôle physiologique de cet œstriol chez le Saumon mâle ? Nous en sommes actuellement réduits aux hypothèses. Étant donné que, chez le Mammifère femelle, l'œstriol stimule les voies génitales inférieures (col, vagin, vulve) ([6]), produit une glaire cervicale favorable à la survie des spermatozoïdes ([7]) et que l'importance quantitative de son excrétion semble liée à l'augmentation de largeur du canal génital inférieur ([8]), il est permis de supposer que cette substance peut jouer un rôle comparable chez le Saumon mâle :

1° dans la dilatation de la voie génitale inférieure, sorte d'entonnoir constitué par la partie supra-postérieure du cœlome dont l'extrémité s'insinue entre le rectum et le méat urinaire et qui, au moment de la maturité sexuelle étend son domaine vers l'arrière, creusant entre eux un orifice de sortie propre;

2° dans la stimulation d'une sécrétion muqueuse susceptible de prolonger la survie des spermatozoïdes — encore très brève — dans l'eau douce, fonction qui serait alors comparable à celle du liquide cœlomique de la femelle, connu pour exercer une telle action ([5]).

Nous nous proposons de rechercher la validité de telles hypothèses.

(*) Séance du 24 avril 1961.

([1]) Laboratoire de Biochimie marine, Faculté d'Agriculture, Université de Tohoku Sendai, Japon. Boursier de coopération technique du Gouvernement français et de l'Académie des Sciences.

([2]) L. CEDARD, *Pathologie et Biologie*, 8, nos 9-10, 1960, p. 901-915.

([3]) L. CEDARD et T. NOMURA, *Bull. Inst. Océan.*, n° 1196, 1961, p. 1-8.

([4]) Les faibles quantités en présence ne nous ont pas permis jusqu'ici de confirmer l'identification par chromatographie sur papier ou spectrographie infrarouge. Il s'agit donc soit d'œstriol, soit d'une substance de polarité semblable.

([5]) A. DORIER, *Trav. Lab. Hydrobiol. Pisc. Univ.*, 41, 1951, p. 69-73.

([6]) A. PUCK, *Deuts. Medic. Wschr.*, 82, 1957, p. 1864-1873.

([7]) A. PUCK, *Munish Medic. Wschr.*, 32, n° 41, 1957, p. 1505-1507.

([8]) C. REYNOLD et MERRILL, *Physiol. Rev.*, 38, n° 3, 1958, p. 463-480.

(*Laboratoires de Chimie de la Maternité de Port-Royal et Laboratoires de Physiologie du Muséum et de l'Institut Océanographique.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Algèbre symétrique d'un module unitaire.* Note (*) de M. **Artibano Micali**, présentée par M. René Garnier.

Étude d'un problème d'injectivité dans les algèbres symétriques.

1. Les anneaux qu'on considère sont toujours commutatifs à élément unité et les modules, unitaires. Soient A un anneau, M un A-module, $S_A(M)$ l'algèbre symétrique du module M considérée comme A-module et S_A le foncteur algèbre symétrique. Si $\varphi : M \to M'$ est un homomorphisme de A-modules, on notera $S_A(\varphi) : S_A(M) \to S_A(M')$, l'unique prolongement de φ aux algèbres symétriques. On sait [*cf.* ([1]), n° 3, proposition 6, appendice IV] que si φ est surjectif, $S_A(\varphi)$ est aussi surjectif et l'on peut se demander si, étant donné φ injectif, $S_A(\varphi)$ l'est aussi. En général ceci n'est pas vrai, comme nous le montre l'exemple qui suit :

Soit k un corps et l'on considère dans l'anneau $A = k[u, v]$ avec la relation $u^3 = v^2$, l'idéal $\mathfrak{a}$ engendré par u et v. L'injection canonique $i : \mathfrak{a} \to A$ se prolonge en un homomorphisme $S_A(i) : S_A(\mathfrak{a}) \to S_A(A)$ qui n'est pas injectif.

Sur le foncteur algèbre symétrique, on obtient :

Proposition 1. — S_A *est un foncteur covariant et exact à droite, défini dans la catégorie des* A-*modules unitaires à valeurs dans la catégorie des* A-*algèbres commutatives.*

Le foncteur S_A n'est pas additif, comme nous le montre l'exemple suivant : si l'on fixe deux éléments a_1 et a_2 de A et l'on considère les endomorphismes de A, $\varphi_1 : b \in A \to a_1 b \in A$ et $\varphi_2 : b \in A \to a_2 b \in A$, on voit facilement que

$$S_A(\varphi_1 + \varphi_2) \neq S_A(\varphi_1) + S_A(\varphi_2).$$

2. Soient A un anneau, $M \neq (0)$ un A-module et φ une forme linéaire sur M.

Lemme 1. — *Si* φ *est injective, il existe un* $x \in M$ *tel que* $\varphi(x) \neq 0$ *et tel que pour tout* $w \in \operatorname{Ker}(S_A(\varphi))$ *homogène de degré* m, *on ait* $\varphi(x)^{m-1} w = 0$. *En particulier, si* A *est intègre, pour tout* $w \in \operatorname{Ker}(S_A(\varphi))$, *il existe un* $c \in A$, $c \neq 0$ *tel que* $cw = 0$.

Théorème 1. — *Soient* A *intègre et* φ *injective. Une condition nécessaire et suffisante pour que* $S_A(\varphi)$ *soit injectif est que* $S_A(M)$ *soit sans torsion.*

Soient $\mathfrak{a} \neq (o)$ un idéal de A et $R_A(\mathfrak{a})$ l'anneau de Rees [*cf.* (2)] de l'idéal $\mathfrak{a}$. Comme conséquence du théorème ci-dessus, on obtient une autre fois un résultat qui se trouve dans (2), à savoir :

Corollaire. — *Soient* A *intègre et* $i : \mathfrak{a} \to A$ *l'injection canonique. Une condition nécessaire et suffisante pour que* $S_A(i)$ *soit injectif est que* $S_A(\mathfrak{a})$ *soit sans torsion, ou, ce qui est équivalent, une condition nécessaire et suffisante pour que* $S_A(\mathfrak{a}) = R_A(\mathfrak{a})$ *est que* $S_A(\mathfrak{a})$ *soit sans torsion.*

3. Soient A un anneau, $M \neq (o)$ un A-module et φ une forme linéaire sur M.

Définition 1. — *On dit que* φ *obéit à la* x*-condition, s'il existe un* $x \in M$ *tel que* $\varphi(x) \neq o$ *et* $\varphi(x)\, y = \varphi(y)\, x$ *pour tout* y *dans* M.

Il est clair que l'injectivité de φ entraîne la x-condition (avec $x \in M$ quelconque) mais la x-condition entraîne seulement $\operatorname{Ker}(\varphi) \subset (o) : \varphi(x)\, A$. Donc, la x-condition est équivalente à l'injectivité de φ, si l'on a $(o) : \varphi(x)\, A = (o)$. Un exemple d'une forme linéaire qui obéit à la x-condition est le suivant :

Soit $A = Z$ l'anneau des entiers rationnels et $M = Z \times Z/(2)$ (produit direct). Soit φ la forme linéaire sur M définie par $\varphi(m, \bar{n}) = 2m$ pour tout $(m, \bar{n})$ dans M. Il est clair que φ est une forme linéaire sur M. Si l'on considère l'élément $x = (1, \bar{0})$ de M, pour tout $y = (m, \bar{n})$ de M, on a

$$\varphi(y)\, x = 2m(1, \bar{0}) = (2m, \bar{0}) \quad \text{et} \quad \varphi(x)\, y = 2(m, \bar{n}) = (2m, \bar{0}),$$

c'est-à-dire, φ obéit à la $(1, \bar{0})$-condition.

Proposition 2. — *Soit* A *intègre. Les conditions suivantes sont équivalentes :*

a. Il existe un $x \neq o$ *dans* M *tel que* $\operatorname{Ann}(\{x\}) = (o)$ *et* $\operatorname{Ann}(M/Ax) \neq (o)$;

b. Il existe une forme linéaire φ *sur* M *qui obéit à la* x*-condition.*

Définition 2. — *Soit* φ *un homomorphisme de* A *dans un corps* K *tel que* $\varphi(1) = 1$. *Il est clair que* φ *munit K d'une structure de* A*-module. On appelle* φ*-rang de* M*, la dimension du* K*-espace vectoriel* $M_A \otimes K$, *et l'on note* $r_\varphi(M) = [M \otimes_A K : K]$. *Si* A *est intègre et* $\varphi : A \to K$ *est l'injection de* A *dans le corps de fractions* K *de* A*, on parlera tout simplement du rang de* M *et l'on notera* $r(M) = [M \otimes_A K : K] = [S^{-1} M : K]$, *où* $S = A - (o)$.

Lemme 2. — *Soit* $o \to M' \to M \to M'' \to o$ *une suite exacte de* A*-module. Si* $\operatorname{Tor}_1^A(M'', K) = (o)$, *alors* $r_\varphi(M) = r_\varphi(M') + r_\varphi(M'')$.

Corollaire. — *Soit* A *intègre et* $o \to M' \to M \to M'' \to o$ *une suite exacte de* A*-modules. Alors,* $r(M) = r(M') + r(M'')$.

Proposition 3. — *Soient* A *intègre et* M *un* A*-module. Alors, les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

a. Il existe un $x \neq o$ *dans* M *tel que* $\operatorname{Ann}(\{x\}) = (o)$ *et* $\operatorname{Ann}(M/Ax) \neq (o)$;

b. $r(M) = 1$.

LEMME 3. — *Soit* φ *une forme linéaire sur* M *qui obéit à la x-condition. Pour tout* $w \in \operatorname{Ker}(S_A(\varphi))$ *homogène de degré m, on a* $\varphi(x)^m w = 0$. *En particulier si* A *est intègre, pour tout* $w \in \operatorname{Ker}(S_A(\varphi))$, *il existe un* $c \in A$, $c \neq 0$ *tel que* $cw = 0$.

THÉORÈME 2. — *Soient* A *intègre et* φ *une forme linéaire sur* M *obéissant à la x-condition. Une condition nécessaire et suffisante pour que* $S_A(\varphi)$ *soit injectif est que* $S_A(M)$ *soit sans torsion.*

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) N. BOURBAKI, *Algèbre*, chap. 3.

(2) A. MICALI, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1954.

(*Université de Clermont-Ferrand.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la géométrie des congruences des courbes et celle des complexes de droites.* Note (*) de MM. **Gheorghe Gheorghiev** et **Ilie Popa**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On déduit la géométrie des congruences des courbes et celle des complexes de droites de la géométrie des transformations en lui-même d'un espace projectif à trois dimensions autour de deux points homologues.

1. Soient A_0 et A_3 deux points homologues dans une transformation quelconque en lui-même d'un espace projectif à trois dimensions. Cette transformation induit une homographie entre les gerbes de centres A_0 et A_3. A la droite $A_0 A_3$ elle-même, correspondent dans les deux gerbes des droites, généralement différentes de $A_0 A_3$: on va les prendre pour arêtes A_0A_2, A_3A_1 d'un repère projectif associé à la transformation considérée. Il existe un seul couple de droites correspondantes situées respectivement dans les plans $A_0A_3A_1$, $A_3A_0A_2$; on les prendra pour arêtes A_0A_1, A_3A_2. Enfin, il existe des droites des deux gerbes rencontrant leurs homologues dans l'homographie considérée : elles forment deux cônes quadratiques de sommets A_0, A_3 (ce sont les cônes de Malus des congruences des courbes du complexe A_0A_3 passant par A_0, respectivement, par A_3) : on prendra pour point unitaire du repère un certain point de la cubique d'intersection de ces cônes.

Par rapport à ce repère — qui est du premier ordre — les formules de Frenet-Cartan :

$$dA_i = \omega_i^j A_j,$$

sont caractérisées par

$$\omega_3^0 = \omega_0^2, \qquad \omega_3^1 = \omega_0^3, \qquad \omega_3^2 = \omega_0^1.$$

En prenant ω_0^1, ω_0^2, ω_0^3 pour formes différentielles fondamentales et en notant :

$$\omega_i^j = \Gamma_{ik}^j \omega_0^k \qquad (i, j = 0, 1, 2, 3, k = 1, 2, 3);$$

nous aurons, comme conséquences différentielles des relations précédentes :

$$-1 + \Gamma_{22}^{1} - \Gamma_{12}^3 + \Gamma_{21}^3 = 0, \qquad 2(\Gamma_{02}^0 + \Gamma_{22}^2) + \Gamma_{21}^1 = 0, \qquad 3\Gamma_{03}^0 + \Gamma_{13}^1 - \Gamma_{12}^0 = 0,$$
$$-\Gamma_{23}^3 + \Gamma_{22}^2 + 3\Gamma_{32}^3 = 0, \qquad \Gamma_{23}^1 + \Gamma_{12}^2 = 0, \qquad \Gamma_{22}^0 - \Gamma_{12}^2 - 3\Gamma_{01}^0 - \Gamma_{11}^1 = 0,$$
$$-\Gamma_{23}^1 + \Gamma_{13}^3 - \Gamma_{21}^2 - 3\Gamma_{31}^3 = 0, \qquad 2(\Gamma_{03}^0 + \Gamma_{23}^2) - \Gamma_{11}^2 = 0, \qquad 1 + \Gamma_{23}^0 - \Gamma_{13}^2 - \Gamma_{11}^0 = 0.$$

Donc la transformation considérée admet 18 invariants, *tous du second ordre.*

2. *Congruences des courbes et complexes de droites.* — On sait que, sur chaque rayon d'un complexe de droites, il existe une quaterne de points pour lesquels les courbes correspondantes du complexe ont des plans osculateurs stationnaires. A_3 est un pareil point pour le complexe A_0A_3 si $\Gamma_{22}^1 = 0$; A_0 est un pareil point pour le même complexe si $\Gamma_{13}^2 = 0$.

La géométrie d'une congruence de courbes ayant A_0 pour centre et une droite, par A_0, pour tangente est réductible à la géométrie de la transformation considérée dans le paragraphe 1. Il suffit de prendre, sur cette tangente, le point A_3 de manière que le plan osculateur à la courbe du complexe A_0A_3 passant par A_3 soit stationnaire. Donc la géométrie des congruences de courbes se déduit de celle considérée dans le paragraphe 1 en prenant $\Gamma^1_{22} = 0$.

La géométrie d'un complexe de droites est donc celle des transformations d'un espace projectif en lui-même avec

$$\Gamma^1_{22} = \Gamma^2_{13} = 0.$$

3. *Interprétation des invariants.* — Considérons les variétés non holonomes linéaires de centres A_0 ou A_3 :
$V_1 : A_0A_3A_2$, $V'_1 : A_3A_0A_1$; $V_2 : A_0A_3A_1$, $V'_2 : A_3A_1A_2$; $V_3 : A_0A_1A_2$, $V'_3 : A_3A_0A_2$
On constate aisément que les torsions de ces variétés — égales par couples — sont

$$\tau_1 = \tau'_1 = \Gamma^1_{23}, \qquad \tau_2 = \tau'_2 = 1 - \Gamma^2_{13}, \qquad \tau_3 = \tau'_3 = \Gamma^3_{12} - \Gamma^3_{21}.$$

Les tangentes asymptotiques des mêmes variétés sont données par

$$(\mathcal{V}_1) \qquad \omega^1_0 = \Gamma^1_{22}(\omega^2_0)^2 + \Gamma^1_{23}\omega^2_0\omega^3_0 + (\omega^3_0)^2 = 0,$$
$$(\mathcal{V}_2) \qquad \omega^2_0 = \omega^1_0[\Gamma^2_{11}\omega^1_0 + (1 + \Gamma^2_{13})\omega^3_0] = 0,$$
$$(\mathcal{V}_3) \qquad \omega^3_0 = \Gamma^3_{11}(\omega^1_0)^2 + (\Gamma^3_{12} + \Gamma^3_{21})\omega^1_0\omega^2_0 + \Gamma^3_{22}(\omega^2_0)^2 = 0,$$
$$(\mathcal{V}'_1) \qquad \omega^1_0 = (\omega^2_0)^2 + \Gamma^2_{12}\omega^2_0\omega^3_0 + \Gamma^2_{13}(\omega^3_0)^2 = 0,$$
$$(\mathcal{V}'_2) \qquad \omega^2_0 = \Gamma^3_{21}(\omega^1_0)^2 + (\Gamma^3_{23} + \Gamma^3_{11})\omega^1_0\omega^3_0 + \Gamma^3_{13}(\omega^3_0)^2 = 0,$$
$$(\mathcal{V}'_3) \qquad \omega^3_0 = \omega^1_0[\Gamma^1_{21}\omega^1_0 + (1 + \Gamma^1_{22})\omega^2_0] = 0.$$

Il s'ensuit la possibilité de donner des interprétations géométriques des 13 invariants Γ^j_{ik} qui entrent dans ces considérations.

Remarquons que, dans le cas des congruences de courbes, l'une des directions asymptotiques de la variété V_1 est la droite A_0A_2 ; dans le cas d'un complexe de droites, à côté de cette propriété, les torsions des variétés V_2 et V'_2 sont constantes ($\tau_2 = \tau'_2 = 1$).

Remarquons enfin que la condition nécessaire et suffisante afin que la transformation considérée conserve les asymptotiques des variétés V_1 et V'_1 est exprimée par

$$\frac{1}{\Gamma^1_{22}} = \frac{\Gamma^2_{13}}{1} = \frac{\Gamma^2_{12}}{\Gamma^1_{23}}.$$

La considération des courbes géodésique, normale, de parallélisme et celle de Tchebichef de même que celle de la torsion géodésique des lignes et des réseaux introduites par nous dans la Note [1] — où l'on doit faire, pour ce cas, $\Gamma^j_{it} = 0$ — peut fournir des interprétations nouvelles (et, quelquefois, plus simples) des invariants des variétés considérées. Par exemple : les courbures géodésique et normale de la ligne tangente à A_0A_1

dans la variété non holonome $A_0A_1A_2$ par rapport à A_0A_3 sont, respectivement Γ^2_{11} et Γ^3_{11} ; les courbures de parallélisme et de Tchebichef du réseau A_0A_1, A_0A_2 de la même variété sont respectivement Γ^3_{12}, Γ^2_{12} ; de même, la torsion géodésique de la direction A_0A_1 dans la variété $A_0A_1A_3$ par rapport à la « normale » A_0A_2 est Γ^3_{21}, etc.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1208.

(*Université de Jassy, Roumanie.*)

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Un critère géométrique de stabilité des oscillations forcées en Mécanique non linéaire.* Note (*) de M. **Augustin Blaquière**, présentée par M. Francis Perrin.

L'auteur complète la théorie du diagramme à deux paramètres, qu'il a antérieurement exposée, par l'énoncé d'un critère géométrique de stabilité, relatif aux régimes forcés d'un système non linéaire. Il obtient, par deux transformations géométriques simples du diagramme, les séparatrices qui délimitent les zones de stabilité.

Nous avons précédemment déduit de la « méthode du diagramme à deux paramètres » ([1]), ([2]), ([3]), une méthode d'étude graphique simple du comportement d'un système non linéaire, autoexcité ou non, sous l'effet d'une action sinusoïdale imposée. Les résultats obtenus seront maintenant complétés par un critère géométrique permettant de conclure quant à la stabilité ou à l'instabilité des solutions. Le diagramme à deux paramètres (Γ) du système non linéaire considéré étant donné, il s'agissait de préciser d'abord les points de fonctionnement possibles lorsqu'on fait agir une excitation extérieure, sinusoïdale, de pulsation imposée ω_1. Le diagramme était représenté analytiquement par la fonction complexe

$$H(a, j\omega) = U(a, \omega) + jV(a, \omega)$$

(a et ω, paramètres réels variables : amplitude et pulsation) et nous avons déterminé les régimes d'oscillation forcée stationnaires (stables ou instables) à partir de l'équation

$$H(a_1, j\omega_1)\, a_1 e^{j\varphi_1} = F, \tag{1}$$

F désignant l'amplitude de l'action excitatrice; ω_1, la pulsation imposée; a_1, φ_1, l'amplitude et la phase du régime forcé.

Pour discuter leur stabilité, nous noterons que, au voisinage de l'état stationnaire, l'amplitude et la phase de l'oscillation, a et φ, sont des fonctions du temps que nous supposerons lentement variables, et nous poserons dans ces conditions :

$$\frac{1}{a}\frac{da}{dt} = -\omega_2, \qquad \frac{d\varphi}{dt} = q,$$

où ω_2 et q sont de petits paramètres réels.

L'équation (1) devient alors, conformément à notre théorie antérieure :

$$H(a, \omega_1 + j\omega_2 + q)\, a\, e^{j\varphi} = F,$$

soit, en limitant le développement de la fonction H à ses premiers termes :

$$(j\omega_2 + q)\, a = \frac{1}{\left(\dfrac{\partial H}{\partial \omega_1}\right)_{a,\omega_1}} [F e^{-j\varphi} - H(a, \omega_1)\, a]$$

ou

$$-j\frac{da}{dt}+a\frac{d\varphi}{dt}=\frac{1}{\left(\frac{\partial H}{\partial \omega}\right)_{a,\omega_1}}[F e^{-j\varphi}-H(a,\omega_1)\,a].$$

Posant $\varphi = \varphi_1 + \delta\varphi$, $a = a_1 + \delta a$, où δa et $\delta\varphi$ sont les écarts au régime stationnaire, d'amplitude et de phase a_1 et φ_1, on écrira aisément l'équation aux variations correspondante qui se décompose en deux équations réelles admettant pour équation caractéristique :

$$(2)\quad a_1\left[\left(\frac{\partial U}{\partial \omega}\right)^2+\left(\frac{\partial V}{\partial \omega}\right)^2\right]\lambda^2+\frac{1}{a_1^2}\left[\frac{\partial(a_1^2 V)}{\partial a_1}\frac{\partial(a_1^2 U)}{\partial \omega}-\frac{\partial(a_1^2 U)}{\partial a_1}\frac{\partial(a_1^2 V)}{\partial \omega}\right]\lambda - \frac{\partial}{\partial a_1}[(a_1 U)^2+(a_1 V)^2]=0.$$

La discussion du signe des racines de cette équation, qui définit les plages de stabilité des oscillations forcées, sera ramenée à une discussion géométrique. Pour cela, nous ferons subir au diagramme (Γ) initial deux transformations. A chacun de ses points M, défini par l'intersection d'une équiamplitude (a) et d'une équipulsation (ω), nous ferons correspondre :

1° Un point M_1 par l'homothétie de centre O (origine du plan complexe) et de rapport a, ce qui conduit au diagramme (Γ_1) déjà utilisé dans la recherche des états stationnaires [2];

2° Un point M_2 par l'homothétie de centre O et de rapport a^2, ce qui conduit au diagramme (Γ_2).

On notera alors que l'expression $(a_1 U)^2 + (a_1 V)^2$ qui figure dans le dernier coefficient de l'équation caractéristique est le carré du module $\overrightarrow{OM}_1^2$, calculé au point représentatif de l'état stationnaire dans le diagramme (Γ_1). Ce coefficient s'annule et change de signe *aux extrémums* $(\partial/\partial a)\left(\overrightarrow{OM}_1^2\right) = 0$ des équipulsations du diagramme (Γ_1). *Le lieu de ces extrémums définit donc une séparatrice de première espèce*, (S_1). La position d'un point par rapport à (S_1) fixe le signe du dernier coefficient de l'équation (2).

Le second coefficient de (2) est le produit vectoriel $\left(\partial\overrightarrow{OM}_2/\partial a\right)\wedge\left(\partial\overrightarrow{OM}_2/\partial\omega\right)$ des vecteurs $\vec{P} = \partial\overrightarrow{OM}_2/\partial a$ et $\vec{Q} = \partial\overrightarrow{OM}_2/\partial\omega$ respectivement tangents à l'équipulsation et à l'équiamplitude du diagramme (Γ_2), au point stationnaire, orientés dans le sens des amplitudes et des pulsations croissantes. Son signe est donc celui de l'angle orienté $(\vec{P}, \vec{Q})$. *Le lieu des points du diagramme* (Γ_2) *pour lesquels* $(\vec{P}, \vec{Q}) = 0$, *c'est-à-dire pour lesquels l'équiamplitude est tangente à l'équipulsation correspondante, définit une séparatrice de deuxième espèce,* (S_2). La position d'un point par rapport à (S_2) fixe le signe du second coefficient de l'équation (2).

Ainsi, le tracé des diagrammes (Γ), (Γ_1), (Γ_2) et des séparatrices (S_1) et (S_2) permet de résoudre géométriquement, de façon complète à l'approxi-

mation du premier harmonique, le problème de l'excitation forcée d'un système non linéaire : synchronisation, résonance non linéaire, etc. La méthode s'applique aussi au cas de l'oscillation libre ($F = 0$), plus simplement d'ailleurs puisque l'équipulsation correspondant à un régime stationnaire passe alors par O. Le point O est donc sur une séparatrice de première espèce et seule subsiste la seconde condition.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) A. BLAQUIÈRE, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 345.

(2) *Mémor. Sc. math.*, fasc. 141, p. 69.

(3) *Cahiers de Physique*, n° 120, 1960, p. 301.

ASTROPHYSIQUE. — *L'excitation par choc de la transition 4 s — 3 d de* CA^+.
Note de (*) M. **Henri Van Regemorter**, présentée par M. André Danjon.

La méthode de Coulomb-Born est appliquée au calcul de la section quadrupolaire $4s \rightarrow 3d$. Les résultats sont comparés à ceux de l'approximation de Bethe et à ceux obtenus quand on tient compte du couplage avec $4s \rightarrow 4p$.

La section de choc pour la transition $n\,\mathrm{L} \rightarrow n\mathrm{L}'$ est reliée à la probabilité $\Omega[n\,\mathrm{L},\ n'\,\mathrm{L}']$ pour que l'atome passe de l'état $n\mathrm{L}$ à l'état $n'\mathrm{L}'$ par la relation

$$\mathrm{Q}(n\mathrm{L} \rightarrow n'\mathrm{L}') = \frac{1}{g_{n\mathrm{L}}}\,\frac{1}{k_n^2}\,\Omega(n\mathrm{L},\ n'\mathrm{L}'), \tag{1}$$

où Q est donnée en unités de $\pi a_0^2 = 8{,}806.10^{-17}\ \mathrm{cm}^2$, $g_{n\mathrm{L}}$ est le poids statistique du niveau initial, k_n^2 est l'énergie cinétique de l'électron incident en unités de 13,60 eV.

Nous utiliserons l'approximation Coulomb-Born détaillée ailleurs ([3]). Cette approximation tient compte de l'influence du champ ionique sur l'électron incident, mais néglige le couplage entre tous les états possibles de l'atome et ceux de l'électron incident.

Étant donné la conservation du moment angulaire total durant la collision, $\vec{\mathrm{L}}^{\mathrm{T}} = \vec{\mathrm{L}} + \vec{l}$ et $\vec{\mathrm{M}}^{\mathrm{T}} = \vec{\mathrm{M}} + \vec{m}$, il y a intérêt à exprimer les fonctions d'ondes dans la représentation $n\mathrm{L}l\mathrm{L}^{\mathrm{T}}\mathrm{M}^{\mathrm{T}}$.

Nous désignerons par $\alpha = n\mathrm{L}l\mathrm{L}^{\mathrm{T}}$ et $\alpha' = n'\mathrm{L}'l'\mathrm{L}^{\mathrm{T}}$ les états du système. Utilisant une telle représentation, on peut montrer ([3]) que

$$\Omega[n\mathrm{L},\ n'\mathrm{L}'] = \sum_{ll'\mathrm{L}^{\mathrm{T}}} (2\mathrm{L}^{\mathrm{T}} + 1)\,|\mathrm{T}(\alpha,\ \alpha')|^2. \tag{2}$$

La matrice T est reliée à la matrice S de diffusion par la relation $\mathrm{T} = 1 - \mathrm{S}$. Les termes de la matrice de diffusion expriment l'amplitude des termes de diffusion dans le développement asymptotique de la fonction d'onde du système.

Soit R la matrice dont les termes sont

$$\mathrm{R}_{\alpha\alpha'} = -2\int \psi^+(n\mathrm{L}l\mathrm{L}^{\mathrm{T}})\,\frac{1}{r_{12}}\,\psi(n'\mathrm{L}'l'\mathrm{L}^{\mathrm{T}})\,d\vec{r}_1\,d\vec{r}_2.$$

La matrice T est donnée en fonction de R par la relation

$$\mathrm{T} = -\frac{2i\mathrm{R}}{1 - i\mathrm{R}} \tag{4}$$

Si les termes de R sont tous très inférieurs à l'unité, ce qui correspond à des probabilités de transitions faibles, on a simplement

$$\mathrm{T}_{\alpha\alpha'} = -2i\,\mathrm{R}_{\alpha\alpha'}. \tag{5}$$

Dans le cas de la transition $4s \to 3d$ de Ca^+ les résultats du calcul des termes de R nous permettent d'utiliser cette dernière formule, dite du couplage faible. Cependant les transitions $4s \to 4p$ et $4p \to 3d$ sont particulièrement intenses et le processus $4s \to 4p \to 3d$ contrarie la transition $4s \to 3d$. L'approximation couplage faible CB I donnera un résultat trop grand.

Dans l'expansion multipolaire de $1/r_{12}$ seuls doivent être retenus les termes quadrupolaires ($\lambda = 2$). Il faut en effet que

$$|L - L'| \leq \lambda \leq L + L', \quad \text{avec} \quad L = 0 \quad \text{et} \quad L' = 2.$$

D'autre part l'électron incident de moment angulaire l ne peut passer qu'aux états $l' = l$ ou $l' = l \pm 2$.

Les états α et α' du système seront donc caractérisés par

α.	1	Atome état $4s$	Électron incident état l
α'.	2	» $3d$	» » l
α'.	3	» $3d$	» » $l-2$
α'.	4	» $3d$	» » $l+2$

Nous aurons à calculer

$$R_{\alpha\alpha'} = -2f_2(\alpha\alpha')\left[\int_0^\infty P_{nL}P_{n'L'}\,r^2\,dr \int_0^\infty F_{kl}F_{k'l'}\frac{dr}{r^3} + \int_0^\infty z_2 F_{kl}F_{k'l'}\,dr\right].$$

Les coefficients angulaires $f_2(\alpha, \alpha')$ ont pour valeurs

$$f_2(1, 2) = [l(l+1)]^{\frac{1}{2}}[5(2l-1)(2l+3)]^{-\frac{1}{2}},$$
$$f_2(1, 3) = [3l(l-1)]^{\frac{1}{2}}[10(2l-1)(2l+1)]^{-\frac{1}{2}},$$
$$f_2(1, 4) = [3(l+1)(l+2)]^{\frac{1}{2}}[10(2l+1)(2l+3)]^{-\frac{1}{2}}.$$

Les fonctions radiales atomiques P_{nL} et $P_{n'L'}$ ont été calculées par Hartree ([1]) par la méthode de Hartree-Fock avec échange.

Les fonctions radiales de l'électron incident F_{kl} et $F_{k'l'}$ sont solutions de l'équation

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{r} + k^2\right]F_{kl} = 0 \quad \text{avec} \quad Z = 1$$

et ont pour forme asymptotique

$$F_{kl}(r \to \infty) \to k^{-\frac{1}{2}}\sin\left[kr - \frac{1}{2}l\pi + \frac{2Z}{k}\log(2kr) + \arg\Gamma\left(l + 1 - \frac{iZ}{k}\right)\right].$$

La fonction z_2 s'exprime en fonction des fonctions d'ondes atomiques

$$z_2 = r^2\int_r^\infty P_{nL}P_{n'L'}\frac{1}{r^3}\,dr - \frac{1}{r^3}\int_r^\infty P_{nL}P_{n'L'}\,r^2\,dr.$$

Nous avons fait les calculs pour deux valeurs de l'énergie finale de l'électron incident $k_f^2 = 0{,}1062$ et $k_f^2 = 0{,}2062$ soit 1,44 et 2,80 eV. Les valeurs de Q dépendent fort peu de cette énergie.

Au moyen de l'approximation dite du couplage faible (CB I) différente simplement de l'approximation de Born par le fait qu'on a utilisé des ondes coulombiennes pour représenter l'électron incident (qui se déplace dans le champ $2\,Z/r$), on trouve

$$Q(4s \rightarrow 3\,d) = \begin{cases} 17,35\,\pi a_0^2 & \text{pour} \quad k_f^2 = 0,1062, \\ 16,38\,\pi a_0^2 & \text{pour} \quad k_f^2 = 0,2062. \end{cases}$$

Si l'on fait l'approximation de Bethe ([3]) couramment utilisée en astrophysique et qui consiste à prendre pour r_{12}, distance des 2 électrons, sa valeur pour $r_2 > r_1$, c'est-à-dire r_2, ceci équivaut à négliger z_2, donc le second terme dans $R_{\alpha\alpha'}$. On trouve

$$\underset{\text{(Bethe)}}{Q(4s \rightarrow 3\,d)} = 583\,\pi a_0^2 \qquad \text{pour} \quad k_f^2 = 0,1062.$$

Ce résultat est grossièrement faux, et ceci tient à l'importante contribution à Q de $\Omega(4\,s\,l \rightarrow 3\,d\,l' = l)$ pour $l = 1$, valeur angulaire pour laquelle les petites valeurs de r_2 ont une grande importance dans le calcul de $R_{\alpha\alpha'}$.

Les résultats CB I négligent les effets de couplage fort, or la transition permise $4\,s \rightarrow 4\,p$ est particulièrement intense dans Ca^+. Lorsqu'on tient compte du couplage avec les transitions du système $4\,sl \rightarrow 4\,pl \pm 1$ en utilisant la méthode approchée de Seaton ([2]) en calculant T par la relation (5) on trouve

$$Q(4s \rightarrow 3\,d) = \begin{cases} 10,8\,\pi a_0^2 & \text{pour} \quad k_f^2 = 0,1062, \\ 10,2\,\pi a_0^2 & \text{pour} \quad k_f^2 = 0,2062. \end{cases}$$

(*) Séance du 17 avril 1961.

([1]) HARTREE, *Proc. Roy. Soc.*, A, 164, 1938, p. 167.

([2]) SEATON, *Proc. Phys. Soc.*, 77, 1961, p. 174.

([3]) VAN REGEMORTER, *Monthly Not. Roy. Astr. Soc.*, 121, 1960, p. 213.

ASTROPHYSIQUE. — *Remarques sur les approximations d'Eddington.* Note (*) de Mlle **Simone Dumont**, présentée par M. André Danjon.

Les approximations d'Eddington ont été largement utilisées par différents auteurs. Pourtant on a des raisons de penser qu'elles introduisent des erreurs importantes : Kourganoff ([3]) a par exemple montré que dans le cas gris et dans le cas de la photosphère solaire, l'erreur relative due aux approximations d'Eddington peut devenir considérable, de l'ordre de 30 % pour l'intensité moyenne. Nous avons essayé d'évaluer l'erreur commise sur la fonction source pour les raies spectrales intenses.

Dans l'étude des raies H et K du Ca II, on peut considérer en première approximation que l'atome a deux niveaux. Dans ce cas, la fonction source dans la raie est, d'après Jefferies et Thomas ([2]) :

$$S_r = \frac{\int \bar{I}_\nu \varphi_\nu \, d\nu + \varepsilon B_\nu(T_e)}{1+\varepsilon},$$

ε, fonction N_e et T_e, a été définie par Thomas ([4]).

L'approximation d'Eddington $3\,K = \bar{I}$ permet de transformer l'équation de transfert en

$$(1) \qquad \frac{1}{3}\frac{d^2\bar{I}}{d\tau^2} = \bar{I} - \frac{S_r + \eta S_c}{1+\eta},$$

où $\eta = d\tau_c/d\tau_r$ (indice r pour la raie et c pour le continu).

Nous supposerons

$$(2) \qquad \eta = 0, \qquad \int \bar{I}_\nu \varphi_\nu \, d\nu = \bar{I} \qquad \text{et} \qquad B(T_e) \text{ fonction linéaire de } \tau.$$

Nous avons comparé les résultats obtenus pour ε constant ($\varepsilon = 0$, $\varepsilon = 0{,}01$ $\varepsilon = 1$) à l'aide de l'équation (1) avec les résultats donnés par la méthode suivante :

Soit $S_0 = B(T_e)$, on calcul $\bar{I}_0$. Ce qui nous donnera une nouvelle valeur de la fonction source :

$$S_1 = \frac{\bar{I}_0 + \varepsilon B(T_e)}{1+\varepsilon}, \qquad \ldots$$

Le calcul de $\bar{I}_n$ (suivi de celui de S_{n+1}) est programmé suivant la méthode de Cayrel ([1]) pour la machine électronique I.B.M. 650, le calcul dure environ 5 mn pour 20 valeurs de la profondeur optique.

Pour $\varepsilon = 1$, en prenant en première approximation : $S_0 = B(T_e)$, nous sommes arrivée rapidement au résultat. Mais avec $\varepsilon = 0{,}01$, la convergence est très lente et l'on a avantage à partir de S_0 = la solution obtenue par la première méthode. C'est ce que nous avons fait pour $\varepsilon = 0{,}01$ et $\varepsilon = 0$.

Les résultats sont réunis dans le tableau où S_E désigne la solution obtenue par la première méthode et S_I par itération. E est l'erreur relative pour cent.

On voit que si l'erreur commise en utilisant l'approximation d'Eddington est faible pour $\varepsilon = 1$, elle devient importante, pouvant atteindre 16 % si ε est petit, aux petites profondeurs optiques. On a donc intérêt à utiliser la méthode itérative.

	$\varepsilon = 1$.			$\varepsilon = 0,01$.			$\varepsilon = 0$.		
τ.	$S_E.10^5$.	$S_I.10^5$.	E.	$S_E.10^5$.	$S_I.10^5$.	E.	$S_E.10^5$.	$S_I.10^5$.	E.
0,........	0,412	0,402	2,5	0,0689	0,0602	14,5	0,00619	0,00530	16,8
0,01......	0,414	0,407	2,0	0,0698	0,0619	12,8	0,00628	0,00546	15,2
0,02......	0,416	0,411	1,2	0,0708	0,0635	11,5	0,00637	0,00561	13,5
0,04......	0,420	0,419	0,2	0,0727	0,0666	9,2	0,00656	0,00591	11,0
0,06......	0,424	0,426	0,5	0,0746	0,0695	7,3	0,00675	0,00618	9,2
0,08......	0,427	0,432	0,1	0,0764	0,0722	5,8	0,00693	0,00644	7,6
0,1.......	0,431	0,437	0,1	0,0783	0,0746	5,0	0,00712	0,00668	6,6
0,2.......	0,447	0,458	2,4	0,0876	0,0862	1,6	0,00804	0,00781	2,9
0,4.......	0,476	0,487	2,3	0,106	0,106	0,5	0,00990	0,00985	0,5
0,6.......	0,498	0,508	2,0	0,123	0,125	-	0,0118	0,0118	-
0,8.......	0,516	0,524	1,5	0,140	0,142	-	0,0136	0,0137	-
1.........	0,530	0,536	1,1	0,157	0,159	-	0,0155	0,0156	-
2.........	0,572	0,573	-	0,233	0,234	-	0,0248	0,0248	-
4.........	0,602	0,603	-	0,354	0,355	-	0,0433	0,0433	-
6.........	0,622	0,622	-	0,445	0,446	-	0,0619	0,0619	-
8.........	0,640	0,640	-	0,515	0,516	-	0,0804	0,0804	-
10.........	0,659	0,659	-	0,570	0,571	+	0,0990	0,0990	-
20.........	0,752	0,752	-	0,736	0,741	-	0,192	0,192	-
40	0,938	0,938	-	0,937	0,945	-	0,377	0,377	-
60.........	1,123	1,123	-	1,123	1,123	-	0,563	0,563	-

Cependant un problème se pose : en réalité ε varie avec la profondeur. La méthode itérative s'applique, que ε soit constant ou non, mais la convergence peut être lente si la première approximation S_0 est trop loin de la solution. On pourra alors résoudre l'équation (1) avec la machine électronique I.B.M. 650 (le programme est à l'étude actuellement) et prendre en première approximation la valeur correspondante de S. Il sera facile d'écarter les hypothèses (2) en calculant η et $B(T_e)$ en fonction de τ et dès la première étape de l'itération, on évaluera $\int \bar{I}_\nu \varphi_\nu \, d\nu = \Sigma \alpha_i \bar{I}_i$ avec trois points de division ce qui donnera S_1, etc. Le problème pourra être résolu ainsi dans toute sa généralité.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) R. CAYREL, *Ann. Astr.*, 23, 1960, p. 233.

(2) J. T. JEFFERIES et R. N. THOMAS, *Ap. J.*, 127, 1958, p. 667.

(3) V. KOURGANOFF, *Astrophysica Norvegica*, 5, 1948, p. 1.

(4) R. N. THOMAS, *Ap. J.*, 125, 1958, p. 260.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'utilisation d'un réseau de modèles gris pour la détermination des caractéristiques d'une atmosphère stellaire.* Note (*) de M. **Léo Houziaux**, transmise par M. Pol Swings.

Pour représenter une atmosphère stellaire à partir d'une séquence de modèles gris, il est très utile de connaître *a priori* la précision avec laquelle le modèle choisi peut prévoir les largeurs équivalentes des raies observées si les abondances, la gravité superficielle g et la température effective T_e sont correctement choisies.

Nous avons comparé les largeurs équivalentes de certaines raies observées, dans les spectres de quatre étoiles, qui ont été analysés à l'aide de méthodes raffinées, aux largeurs équivalentes calculées par de Jager et Neven [1] en utilisant des modèles gris. Nous avons adopté les valeurs de la gravité et de la température effective résultant de l'analyse détaillée. Les étoiles choisies, ainsi que les paramètres caractéristiques de leurs atmosphères sont donnés au tableau I.

TABLEAU I.

Étoile	ζ *Per* [2].	γ *Peg* [3].	α *Lyr* [4].	Soleil [5].
T_e	27.100	24.000	9.600	5.784
Log g	3,6	4,0	4,3	4,4

Les tableaux II et III résument les résultats de cette comparaison. Il y a plusieurs raisons aux désaccords révélés par les deux tableaux ci-dessus. Notons tout d'abord que les largeurs équivalentes calculées [W_λ(dJN)], sont obtenues par interpolation entre des modèles pour lesquels les écarts entre les températures de surface sont assez grands; par suite des variations non monotones de W_λ avec T_e et log g, cette procédure peut conduire à de légères imprécisions.

TABLEAU II.

		ζ *Per.*		γ *Peg.*	
Elément.	λ (Å).	W_λ (Cayrel) (mA).	W_λ (dJN). —	W_λ (Al. J.). (mA).	W_λ (dJN). —
He I	3 964,73	302	375 (439)	–	620
C II	3 920,68	138	60	93	73
C III	4 647,40	67	92 (72)	15	44
N II	3 995,00	267	77	75	80
	4 607,15	92	59 (30)	32	57
	4 630,54	194	72	53	66
O II	4 078,86	67	56	28	35
	4 072,16	275	101	72	78
Si II	4 130,88	50	20	34	47
Si IV	4 116,10	142	32 (88)	14	9

TABLEAU III.

Élément.	λ (Å).	α *Lyr.* W_λ (Hunger) (mÅ).	W_λ (dJN). —	Soleil. W_λ (Gold.) (mÅ).	W_λ (dJN). —
Ca I	4 426,73	71	68	-	47
	4 456,61	-	-	66	220
	4 454,78	24	40	176	220
	4 425,45	-	-	145	110
	4 435,69	-	-	127	104
	4 434,96	-	-	171	150
Ca II	5 019,98	23	38	86	14
Mg I	5 172,62	-	-	1 256	746
	5 183,60	180	76	-	-
Mg II	4 390,59	41	51	-	-
Si I	3 905,53	-	-	816	444
Si II	4 130,88	67	106	-	-
Sr I	4 607,33	-	-	36	40
Sr II	4 215,52	43	68	270	395
O I	3 947	33	46	-	-

Néanmoins, les causes principales des désaccords résident dans l'utilisation de modèles différents, de forces d'oscillateurs et d'abondances différentes, et de méthodes différentes pour le calcul de W_λ.

TABLEAU IV.

Élément.	λ (Å).	$\frac{Af\,(\text{Cayrel})}{Af\,(\text{dJN})}$.
He I	3 964,73	1,126
C II	3 920,68	0,43
C II	4 647,40	0,43
N II	3 995,00	0,28
	4 607,15	0,51
	4 630,54	0,51
O II	4 078,86	≈1
	4 072,16	≈1
Si II	4 130,88	2,74
Si IV	4 116,10	2,74

Examinons l'influence de ces différents facteurs dans le cas de ζ *Per.* Pour les raies dont les forces d'oscillateur f utilisées étaient données par les auteurs, nous avons établi les rapports Af (Cayrel)/Af (dJN) (tableau IV), où A représente le rapport du nombre d'atomes de l'élément étudié au nombre d'atomes d'hydrogène. Par suite de la saturation, les largeurs équivalentes ne sont pas directement proportionnelles aux produits Af. Pour les raies de l'hélium (¹) :

$$\frac{d\log W_\lambda}{d\log B} = -1 + \frac{d\log\psi(x, a)}{d\log B},$$

où $B = A_{\text{He}}^{-1}$, tandis que pour les raies d'autres éléments

$$\frac{d\log W_\lambda}{d\log Af} = 1 + \frac{d\log\psi(x, a)}{d\log x},$$

$\psi(x, a)$ est la fonction de saturation proposée par Pecker ([6]). La constante d'amortissement a, et le paramètre x ont été calculés par de Jager et Neven pour la profondeur optique moyenne de formation des raies. Dès lors, $d \log \psi(x, a)/d \log x$ peut être lu sur les graphiques de Pecker. Les valeurs de W_λ obtenues en corrigeant les valeurs de A f utilisées par de Jager et Neven pour les mettre en accord avec celles de Cayrel figurent entre parenthèses dans la quatrième colonne du tableau II. Ainsi que le tableau IV le laissait prévoir, la correction conduit à un plus grand désaccord entre les largeurs équivalentes observées et calculées. Pour les raies C II λ 3920,68, N II λλ 4630,54 et 3995,00, $d \log \psi(x, a)/d \log x \approx -1$, de sorte que W_λ est très peu affecté par les variations du produit A f. Les W_λ (dJN) ont été calculées à l'aide de la fonction de saturation, tandis que Cayrel a effectué l'intégration de l'équation de transfert en chaque point des raies. Ces deux méthodes devraient donner des résultats très comparables pour les raies envisagées. La plupart des désaccords observés proviennent donc des différences entre les modèles. En général, bien que les produits A f utilisés par de Jager et Neven soient supérieurs à ceux de Cayrel, W_λ (dJN) $<$ W_λ (Cayrel). Cet effet est dû à deux facteurs : *a.* les W_λ (dJN) ont été calculées sans tenir compte de la turbulence; *b.* les gradients de température dans les couches extérieures sont différents.

Les valeurs moyennes des rapports W_λ (dJN)/W_λ (obser.) sont les suivantes : ζ *Per* (0,64), γ *Peg* (1,35), α *Lyræ* (1,31), *Soleil* (0,90). Le nombre d'étoiles actuellement utilisables pour une telle comparaison est certainement trop faible pour tirer des conclusions générales. Néanmoins, il ne semble pas possible, en utilisant un seul modèle gris, de représenter les largeurs équivalentes observées avec une précision suffisante pour en déduire les caractéristiques T_e et log g de l'étoile étudiée. De plus, si l'étoile se trouve au-dessus de la séquence principale, les effets de la microturbulence doivent être déduits, au moins d'une manière approximative, pour que la comparaison ait un sens.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) DE JAGER et NEVEN, *Ann. Obs. Royal Belg.*, 3e série, 8, fasc. 7, 1957.

(2) CAYREL, *Thèse*, Paris, 1957.

(3) ALLER et JUGAKU, *Ap. J. Suppl.*, n° 38, 1959.

(4) HUNGER, *Zeit. f. Astrophysik*, 36, 1955, p. 42.

(5) GOLDBERG, MÜLLER et ALLER, *Ap. J. Suppl.*, n° 45, 1960.

(6) PECKER, *Ann. Aph.*, 14, 1951, p. 115.

*(Mount Wilson and Palomar Observatories,
Carnegie Institution of Washington, California Institute of Technology.)*

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Photométrie photoélectrique de la couronne solaire pendant l'éclipse du 15 février 1961.* Note (*) de MM. **René Dumont** et **Michel Rousseau**, présentée par M. André Danjon.

Photométrie de la couronne avec un photomultiplicateur, de 1,33 à 2,58 rayons solaires à partir du centre, le long du parallèle ayant même déclinaison que le centre du Soleil.

La phase totale de l'éclipse de Soleil du 15 février 1961 a été mise à profit pour l'étude du gradient photométrique de la couronne à l'aide du télescope de 60 cm de l'Observatoire de Haute-Provence équipé d'un photomultiplicateur Lallemand à 19 étages ne présentant pas de polarisation instrumentale mesurable.

Le domaine spectral utile allait de 5 650 à 6 100 Å environ, avec maximum de transmission à 5 800 Å; le diaphragme focal délimitait sur le ciel un champ de 22″ de diamètre.

L'instrument fut dirigé vers le point du ciel ayant même déclinaison que le centre du Soleil, et se trouvant à l'instant du premier contact de la totalité à 58 s d'angle horaire à l'est du centre du Soleil; l'influence de la réfraction et celle des erreurs de cercle de la monture étaient pratiquement éliminés grâce à un calage différentiel par rapport à l'étoile ν^2 *Hydræ*, de déclinaison très voisine de celle du centre du Soleil, observée lors de son passage à la distance zénithale du phénomène, soit 81° 46′.

L'entraînement du télescope n'ayant pas été branché, la lune s'est projetée pendant 8 s sur le diaphragme, après quoi la couronne fut enregistrée le long du parallèle de déclinaison —12° 43′, à l'est du Soleil. 22 s ayant été nécessaires pour trouver la sensibilité convenable de l'enregistreur, la mesure va de 1,33 à 2,58 rayons solaires du centre, en 83 s.

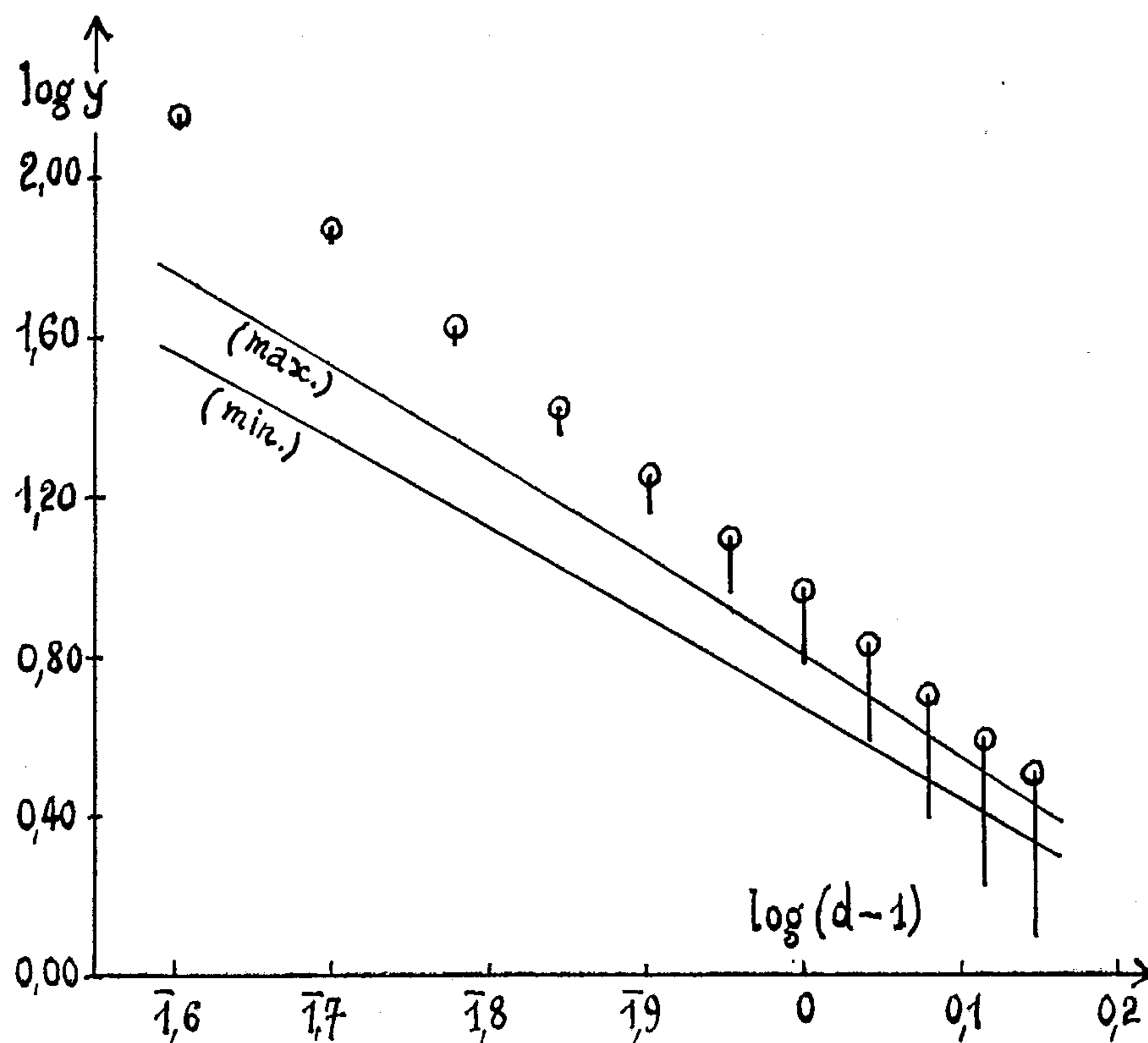
Le tableau suivant donne en fonction de la distance *d* au centre (exprimée en rayons solaires, 1 rayon valant 971″) les déviations en millimètres *y* de l'enregistreur, c'est-à-dire les intensités en unités arbitraires, car la linéarité de réponse du multiplicateur dans les conditions de l'expérience a été vérifiée.

d.	*y*.	*d*.	*y*.
1,33	201	2,00	9,2
1,40	139,5	2,10	6,7
1,50	74,5	2,20	5,0
1,60	42,7	2,30	3,9
1,70	26,4	2,40	3,2
1,80	18,0	2,50	3,0
1,90	12,5	2,58	2,8

La contribution de l'atmosphère à ces déviations (diffusion moléculaire, uniforme sur tout le phénomène, et éventuellement couronne météorolo-

gique due aux aérosols, plus brillante vers le centre) n'est pas connue, mais il est peu probable qu'elle dépasse 2 mm à l'extérieur et 5 mm à l'intérieur; en effet, le bord de la Lune, observé pendant les premières secondes avec une sensibilité plus petite malheureusement, a donné une déviation rigoureusement nulle, ce qui permet d'évaluer à 5 mm la limite supérieure de la déviation possible avec la sensibilité choisie ultérieurement.

La figure montre comment les points expérimentaux entre $d = 1{,}40$ et $d = 2{,}40$ obéissent à une fonction linéaire avec $\log(d-1)$ en abscisses



et log y en ordonnées. Si l'influence de l'atmosphère est négligeable, la partie étudiée de la couronne obéit à

$$I_d = I_{2,00}(d-1)^{-6}.$$

Les petits segments verticaux représentent la limite supérieure de la correction atmosphérique, supposée varier linéairement en d entre les valeurs limites admises ci-dessus. On voit que, jusqu'à $d = 2{,}00$ tout au moins, la pente de la droite expérimentale ne semble pas pouvoir être beaucoup affectée par l'atmosphère. Elle est assez nettement supérieure à celles admises par Van de Hulst dans ses modèles de la couronne [1] qui sont également représentés en traits continus, avec des ordonnées arbitraires, pour le maximum et le minimum d'activité solaire.

L'observation ayant eu lieu à 8° environ de l'horizon, l'expression des déviations en intensités absolues est nécessairement peu précise, et le rattachement aux unités stellaires mentionné ci-après ne constitue qu'une indication. Les déviations ont été comparées à celles fournies dans les mêmes conditions instrumentales par des étoiles brillantes, en particulier *Capella* au zénith (magnitude visuelle 0,2, spectre GO). Les mesures d'absorption de la nuit ayant précédé l'éclipse donnèrent une absorption zénithale de 0,19 magnitude dans le domaine utilisé; en admettant une masse d'air de 6,63 (2), on trouve une absorption de 1,26 magnitude à la hauteur de l'éclipse. Dans ces conditions, la magnitude visuelle 1 hors de l'atmosphère correspond à 6,6 mm de déviation, et la magnitude visuelle d'une minute-carrée de la couronne dans la direction étudiée s'évalue aux environs de :

— 4,8 à 1,40 rayon du centre;
— 0,7 à 2,40 rayon du centre.

(*) Séance du 24 avril 1961.
(1) F. LINK, *J. Observateurs*, 17, 1934, p. 41-48.
(2) H. C. VAN DE HULST, *Bull. Astron. Inst. Netherland*, 11, 1950, p. 135-160.

(*Observatoires de Bordeaux et de Haute-Provence.*)

RELATIVITÉ. — *Équation relativiste de Gauss-Poisson dans les univers statiques.* Note (*) de M. **Carlo Cattaneo**, présentée par M. Joseph Pérès.

On interprète en termes physiques, dans un univers statique, une formule de divergence quadridimensionnelle due à Lichnerowicz. Cette interprétation suggère de considérer la même formule, de préférence à d'autres formules tridimensionnelles, comme la véritable extension relativiste de l'équation de Gauss-Poisson dans les univers statiques.

1. *Préliminaires.* — Soit : V_4 la variété « espace-temps », (x^1, x^2, x^3, x^4) des coordonnées locales physiquement admissibles; S le repère physique correspondant; $ds^2 \equiv g_{ik}\,dx^i\,dx^k$ (1), la métrique d'univers, de signature $+\,+\,+\,-$. Soit encore : $\vec{\gamma}(x)$ le champ de vecteurs unitaires tangents aux lignes temporelles x^4 variable,

$$\gamma^\alpha = 0, \qquad \gamma^4 = \frac{1}{\sqrt{-g_{44}}}; \qquad \gamma_i = \frac{g_{i4}}{\sqrt{-g_{44}}};$$

$$d\sigma^2 \equiv \gamma_{ik}\,dx^i\,dx^k \equiv \gamma_{\alpha\beta}\,dx^\alpha\,dx^\beta \qquad (\gamma_{ik} = g_{ik} + \gamma_i\gamma_k),$$

la métrique standard d'espace;

$$\tilde{\partial}_i \equiv \partial_i + \gamma_i\gamma^4\,\partial_4,$$

le symbole de dérivation transverse;

$$\Omega_{ik} \equiv \partial_i\gamma_k - \partial_k\gamma_i,$$

le tenseur tourbillon d'espace-temps;

$$\tilde{\Omega}_{ik} \equiv \gamma_4\left(\tilde{\partial}_i\frac{\gamma_k}{\gamma_4} - \tilde{\partial}_k\frac{\gamma_i}{\gamma_4}\right),$$

sa projection d'espace;

$$C_i = \gamma^4\nabla_4\gamma_i,$$

le vecteur de courbure des lignes x^4.

Désignons enfin, par rapport au repère S : $dT = -(1/c)\,\gamma_i\,dx^i$, l'intervalle de temps relatif standard entre deux événements infiniment voisins; $\vec{v}$, la vitesse standard d'une particule $[v^\alpha = dx^\alpha/dT,\ v^4 = -\gamma_\alpha v^\alpha/\gamma_4;\ v_\alpha = \gamma_{\alpha\beta}v^\beta,\ v_4 = 0]$. Par les dites grandeurs, invariantes vis-à-vis de toute transformation de coordonnées conservant les lignes x^4, peut aussi s'exprimer le vecteur d'espace $\vec{G}$ que nous avons appelé le *champ gravitationnel standard* en S :

$$(1) \qquad G_\alpha \equiv -c^2C_\alpha + c\,\tilde{\Omega}_{\alpha\beta}v^\beta \equiv -c^2\tilde{\partial}_\alpha\log\sqrt{-g_{44}} + c^2\,\partial_4\frac{\gamma_\alpha}{\gamma_4} + c\,\tilde{\Omega}_{\alpha\beta}v^\beta, \qquad G_4 = 0.$$

Comme on a montré en plusieurs occasions (2), ce vecteur, qui jouit des mêmes propriétés d'invariance, semble vraiment jouer, dans les équations

du mouvement relatives à un repère physique quelconque, le rôle joué classiquement par le champ newtonien.

Tout cela étant posé en général, supposons maintenant que V_4 est un univers statique au sens de Levi-Civita, ce qui entraîne, en coordonnées adaptées : $g_{\alpha 4} = 0$, $\partial_4 g_{\alpha\beta} = \partial_4 g_{44} = 0$, $\gamma_\alpha = 0$, $\tilde{\partial}_\alpha \equiv \partial_\alpha$, $\tilde{\Omega}_{ik} = 0$. Les sections d'espace $x^4 = \mathrm{Cte}$, orthogonales aux lignes x^4 et isométriques entre elles, définissent une variété V_3, qu'on appelle souvent l'*espace physique*. Dans ces hypothèses, tout champ de vecteurs d'espace $\vec{w}$ (c'est-à-dire orthogonaux à $\vec{\gamma}$) indépendant de x^4 peut être pensé défini sur V_3 aussi bien que sur V_4. De ce champ on peut calculer une divergence tridimensionnelle $\mathrm{div}\,\vec{w}$ et une divergence quadridimensionnelle $\mathrm{Div}\,\vec{w}$, qui ne coïncident que si les lignes x^4 sont des géodésiques (en général on a, au contraire : $\mathrm{Div}\,\vec{w} = \mathrm{div}\,\vec{w} + C_i w^i$).

Dans les mêmes hypothèses de staticité, $\vec{G}$ se réduit à un champ de gradient :

$$G_\alpha = \partial_\alpha U, \qquad U = \log\sqrt{-g_{44}}. \tag{2}$$

Comme on verra, ce vecteur intervient d'une façon essentielle dans la formule qui, à notre opinion, réalise au mieux l'extension relativiste de l'équation de Gauss-Poisson dans les univers statiques.

2. *Équation relativiste de Gauss-Poisson.* — Considérons les équations gravitationnelles dans la forme

$$R_{ik} = -\chi\left(T_{ik} - \frac{1}{2}T g_{ik}\right) \tag{3}$$

($T = T_i^i$; $\chi = 8\pi k/c^4$; k, constante newtonienne de gravitation). En multipliant par $c^2\,\gamma^i\gamma^k$ on obtient l'équation scalaire

$$c^2\gamma^i\gamma^k R_{ik} = -\chi c^2\left(\gamma^i\gamma^k T_{ik} - \frac{1}{2}T\right), \tag{4}$$

Dans l'hypothèse envisagée d'un univers statique on reconnaît que (4) peut s'écrire

$$\mathrm{Div}\,\vec{G} \equiv \Delta U = -\chi c^2\left(\gamma^i\gamma^k T_{ik} - \frac{1}{2}T\right), \tag{5}$$

où Δ désigne l'opérateur de Laplace en V_4. On doit signaler que cette formule, qu'on a ici retrouvée directement dans le cas statique, rentre dans une formule plus générale de divergence quadridimensionnelle établie par Lichnerowicz dans un univers stationnaire ([3]).

Si le tenseur d'impulsion-énergie T_{ik} représente de la matière pure, supposée au repos en S [$T^{ik} = \mu_0\,(dx^i/d\tau)(dx^k/d\tau)$; $dx^\alpha/d\tau = 0$], (5) se réduit à la forme

$$\mathrm{div}\,\vec{G} \equiv \Delta U = -4\pi k\mu_0. \tag{6}$$

L'équation (5) semble donc étendre à la relativité générale l'équation de Gauss-Poisson. Elle diffère d'autres formulations relativistes valables dans le cas statique (Whittaker, Synge) et même plus générales (Lichnerowicz) ([4]) qui ont toutes une formulation tridimensionnelle (en V_3). Sur ces formulations tridimensionnelles elle présente, à mon avis, deux avantages : 1° elle fait intervenir des grandeurs, telles que $\vec{G}$, qui ont une vraie signification physique, correspondant exactement à celle des grandeurs qui figurent dans l'équation classique; 2° s'il est bien naturel qu'une formule relativiste de Gauss-Poisson se présente, comme la formule classique, sous la forme d'une équation de continuité en conditions stationnaires ($\vec{G}$ y jouant le rôle de vecteur de Poynting et T_{ik} le rôle de source), on doit remarquer qu'au point de vue relativiste (5) a bien la forme la plus correcte qui convient à une équation de continuité. En effet, on a montré ([5]) que les équations de continuité d'un système physique quelconque s'établissent très naturellement en calculant le flux du vecteur spatial de Poynting à travers la 3-surface latérale du tube d'univers engendré par un élément δS du repère physique S, plutôt qu'à travers la 2-surface d'espace qui limite l'élément même. C'est donc une divergence quadridimensionnelle et non une divergence tridimensionnelle qui doit figurer dans une équation relativiste de continuité.

3. *L'équation* (5) *dans le vide.* — Dans les régions vides de V_4, l'équation (5) exprime le caractère solénoïdal de $\vec{G}$ et l'harmonicité quadridimensionnelle du potentiel U. Voilà encore une propriété classique qui s'étend à la relativité générale. Il faut toutefois préciser que ces propriétés sont valables en tant que $\vec{G}$ et U sont pensés définis sur V_4. Si on les considérait définis sur V_3 ils ne jouiraient pas, en général, des mêmes propriétés.

Les considérations qui précèdent confirment la permanence en relativité de plusieurs propriétés classiques, pourvu qu'on adopte les définitions convenables des grandeurs physiques. En même temps elles confirment que la vision la plus correcte des questions relativistes, même des questions relatives à un repère physique donné, est une vision quadridimensionnelle.

(*) Séance du 24 avril 1961.

([1]) Les indices latins varient de 1 à 4, les indices grecs de 1 à 3.

([2]) C. Cattaneo, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 197; *Nuovo Cimento*, 10, 1958, p. 318; 11, 1959, p. 733.

([3]) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, p. 123, form. (72-3) et (72-6); *voir* aussi *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 25.

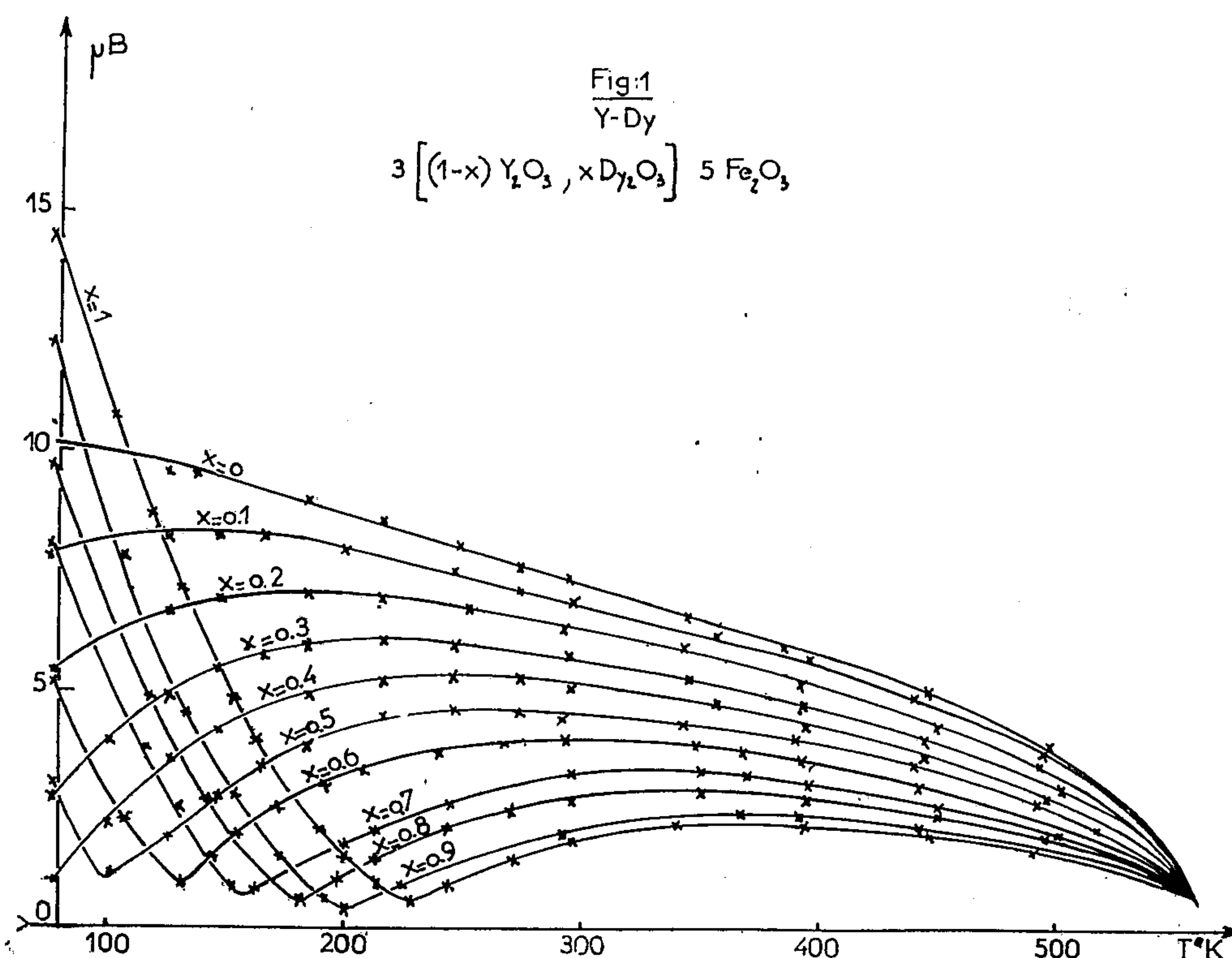
([4]) E. T. Whittaker, *Roy. Soc. London*, A 149, 1935, p. 384; J. L. Synge, *Relativity : The General Theory*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1960, p. 285.

([5]) C. Cattaneo, *Il Nuovo Cimento*, 13, 1959, p. 237.

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés des grenats mixtes d'yttrium-dysprosium.* Note (*) de MM. **Avénir Vassiliev**, **Jean Nicolas** et **Mieczyslaw Hildebrandt**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Les moments à saturation σ_{μ_b} des substances correspondant à la formule 3 [(1 — x) Y_2O_3, x Dy_2O_3] 5 Fe_2O_3 ont été mesurés en fonction de la température. Les points de Curie et de compensation en ont été déduits. Les valeurs des facteurs gyromagnétiques efficaces et des largeurs des raies de résonance ont été mesurées à 9 535 Mc/s. Les résultats sont discutés.

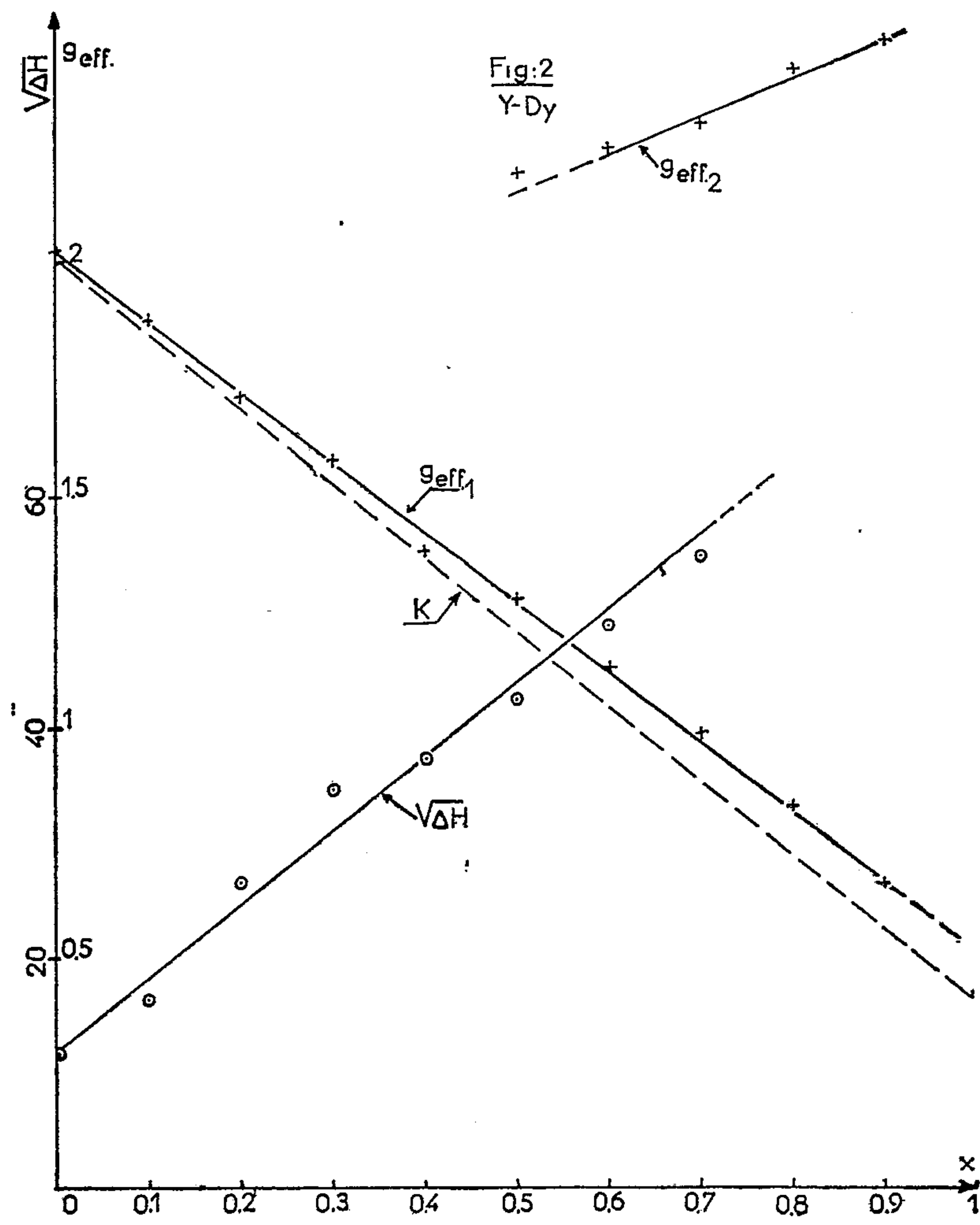
Les substances répondant à la formule 3 [(1 — x) Y_2O_2, $x Dy_2O_3$], 5Fe_2O_3 avec x = (0; 0, 1; ...; 0,9; 1) ont été préparées par le frittage à 1350° C pendant 3 h d'oxydes de pureté garantie supérieure à 99,9 %. Les oxydes ont été au préalable mélangés, broyés et calcinés à 900° C.



Les mesures des moments σ_{μ_b} ont été effectuées par la méthode de Weiss dans un champ de 7 000 Oe entre 78°K et le point de Curie, avec une précision meilleure que 2.10^{-2}. Les températures ont été mesurées avec une erreur de ± 2°K. Les résultats ont été portés sur les courbes (*fig.* 1).

La valeur du moment pour x=0, extrapolée à 0°K donne $\sigma_{\mu_b}(0)$ = 10,09 μ_b ce qui, compte tenu de la précision de la mesure, est en excellent accord avec la valeur théorique : 10 μ_b.

Comme dans d'autres cas semblables, aux points de compensation, les courbes expérimentales n'atteignent pas la valeur zéro. Ceci peut être expliqué par le fait qu'on n'a pas tenu compte du terme dû à la susceptibilité paramagnétique et par une légère dispersion dans la répartition locale des ions Y^{+++} et Dy^{+++}.



Les points de Curie et les points θ_f de compensation θ_c sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

x...	0.	0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.	1.
θ_f (°K)...	553	553	552,8	552,6	552,7	553,1	553,4	553,8	553,8	553	553,1
θ_c (°K)...	–	–	–	–	–	102	131	156	181	202	228

Les points de Curie paraissent être constants aux erreurs de mesure près, et en accord avec les valeurs trouvées par G. Villers et J. Loriers [1]; tandis que les points de compensation sont légèrement plus élevés que

ceux trouvés par ces auteurs. Ces points de compensation varient linéairement en fonction de x ce qui est explicable par la théorie de L. Néel.

Les valeurs du facteur gyromagnétique efficace g_{eff}, de la largeur de la ligne de résonance ΔH, mesurées à la température ambiante à 9535 Mc/s, sont données dans le tableau II.

TABLEAU II.

x...	0.	0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.	1.
g_{eff_1}.......	2,023	1,873	1,709	1,578	1,384	1,28	1,13	0,99	0,83	0,66	-
g_{eff_2}.......	-	-	-	-	-	2,22	2,25	2,30	2,42	2,48	-
Précision...	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}	-
ΔH(Oe)...	138	336	766	1 249	1 400	1 800	2 400	3 000	-	-	-

Les valeurs de g_{eff_1} et de g_{eff_2} correspondent à deux maximums distincts de la courbe de résonance ferrimagnétique.

La variation linéaire en fonction de x de g_{eff_1} est proche de la droite K (*fig.* 2) tracée suivant la théorie de C. Kittel (2). L'origine de g_{eff_2} n'a pas été expliquée. La variation de $\sqrt{\Delta H}$ en fonction de x (*fig.* 2) est sensiblement linéaire.

(1) G. VILLERS et J. LORIERS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1101.
(2) C. KITTEL, *Phys. Rev.*, 115, n° 6, 1959, p. 1587-1590.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Impédances de diaphragmes à iris circulaire dans les guides circulaires* E_{01}. Note (*) de M. **Jacques Munier** et Mme **Paule Munier**, présentée par M. Louis Néel.

En dépit de la présence d'ondes H_{11} parasites, on a pu mesurer dans un guide circulaire, avec une bonne précision, l'impédance vis-à-vis du mode E_{01} de diaphragmes à iris circulaire, dans une large bande de fréquences et pour divers diamètres d'iris.

La propagation par mode E_{01} dans les guides circulaires a été très peu employée jusqu'à ce jour. Ce mode, en raison de sa symétrie de révolution, semble pourtant présenter un réel intérêt, notamment en vue de la réalisation d'antennes omnidirectionnelles et de tous systèmes pour lesquels une telle symétrie est requise.

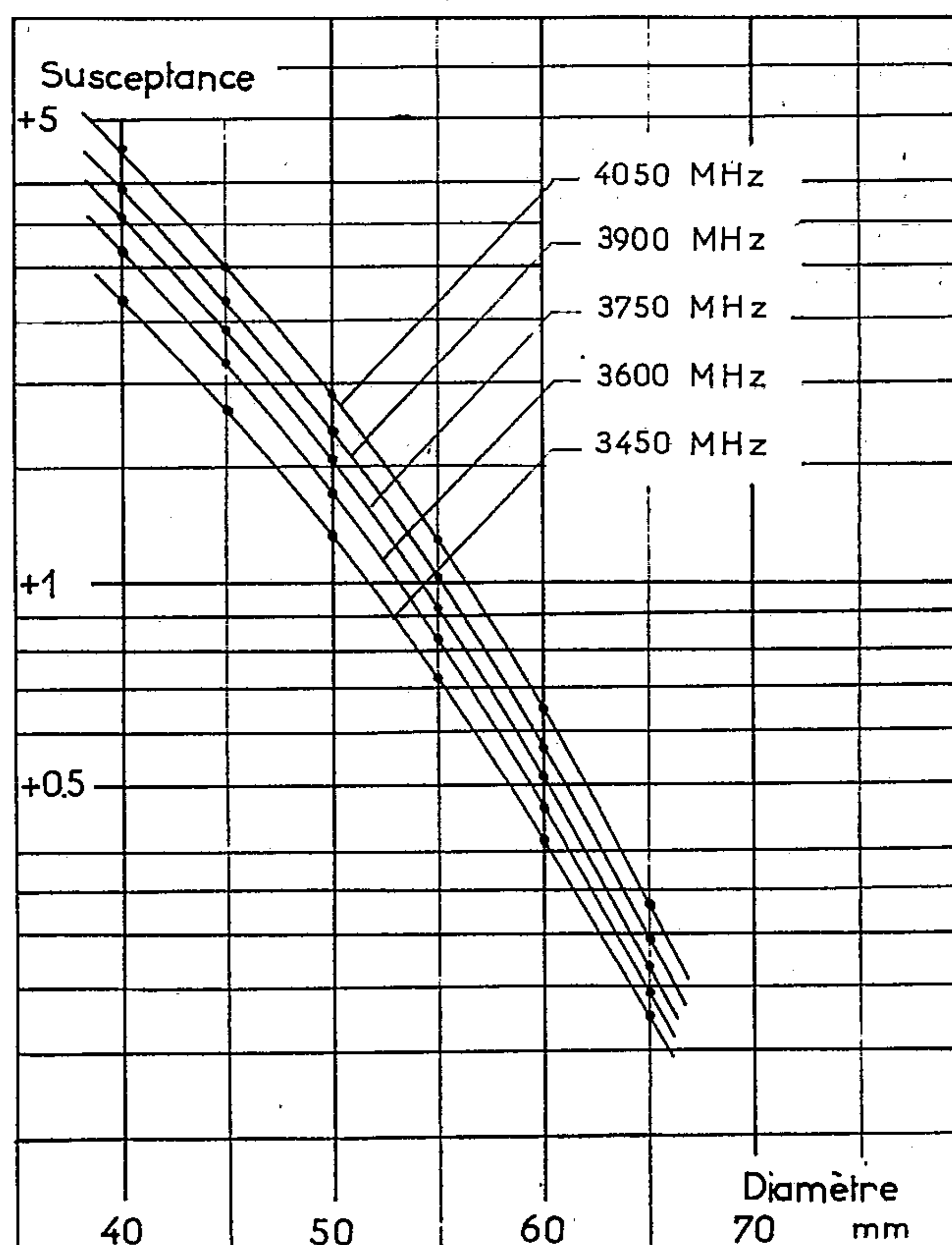


Fig. 1.

Aussi avons-nous étudié les propriétés de diaphragmes conducteurs minces percés d'un iris circulaire concentrique au guide d'onde; ceux-ci, en vertu de l'impédance shunt de nature capacitive qu'ils présentent, sont en effet susceptibles d'être utilisés à de nombreuses fins : adaptation d'impédances, filtres de fréquence, production d'ondes lentes, etc.

La difficulté essentielle, lorsqu'on procède à des mesures d'ondes stationnaires sur guide circulaire E_{01}, provient de l'existence à peu près inévitable

d'ondes du mode fondamental H_{11} qui, non seulement ont pour effet de perturber en grandeur et en abscisse les maximums et minimums de champ, mais aussi absorbent une certaine énergie réactive dont il ne peut être tenu compte. La difficulté est accrue, lorsqu'il s'agit de mesurer l'impédance d'obstacles non dissipatifs (ce qui est précisément le cas), par le fait que des résonances prononcées peuvent se produire sur le mode H_{11}, en l'absence de tout phénomène d'absorption autre que celle, toujours faible, des parois.

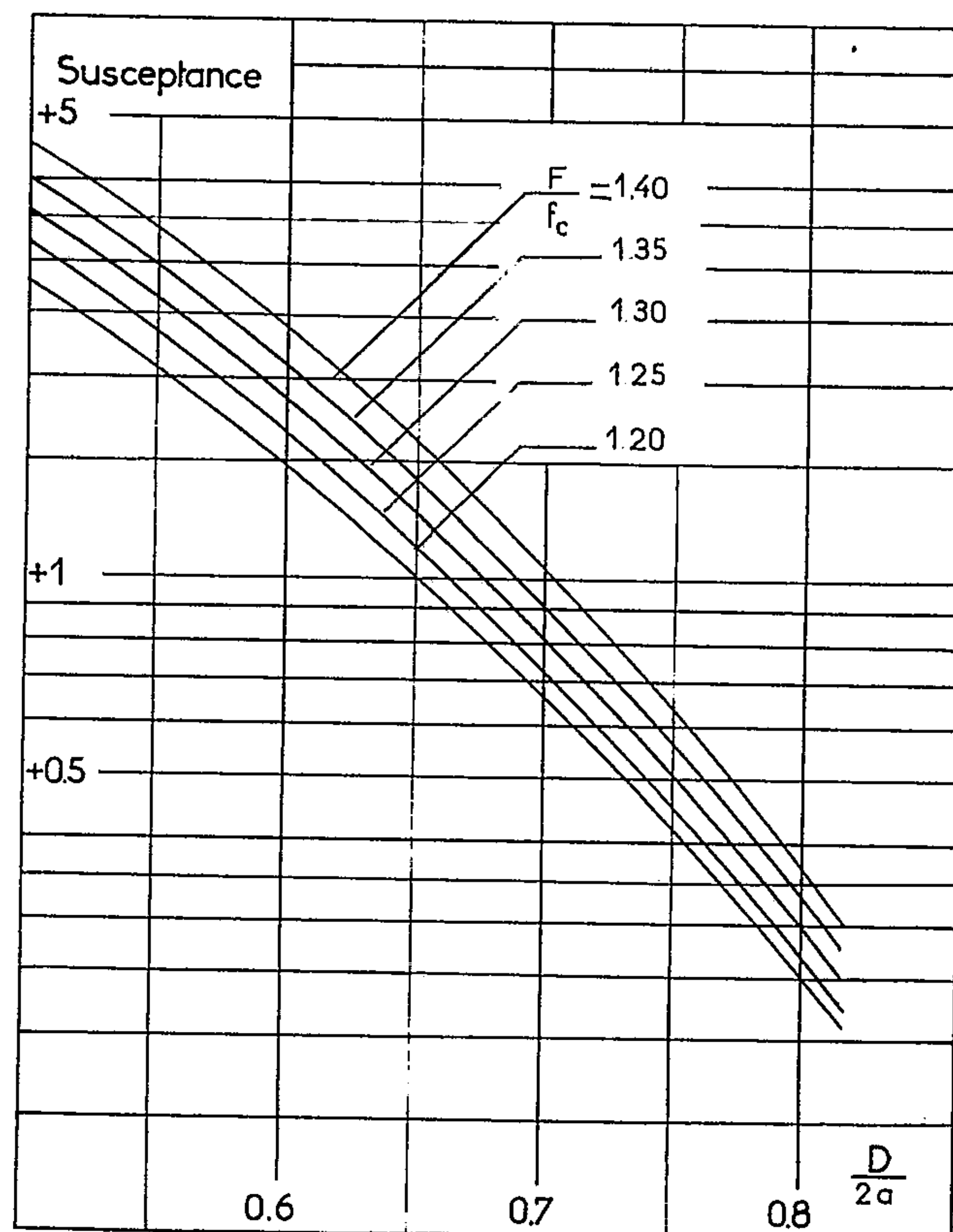


Fig. 2.

Nous avons pu cependant obtenir des résultats satisfaisants en opérant comme suit; nous avons :

1° éliminé, dans la mesure du possible, toute source d'onde H_{11}, notamment toute structure ne respectant pas la symétrie de révolution propre à l'onde E_{01};

2° amorti l'onde H_{11} résiduelle par un filtre sélectif dissipatif placé en amont du guide de mesure;

3° effectué un grand nombre de mesures dans des conditions telles que le système d'ondes stationnaires parasites se déplace, d'une mesure à l'autre, par rapport au système d'ondes E_{01}. De la sorte, l'erreur moyenne résultant d'écarts tantôt positifs, tantôt négatifs, s'amenuise considérablement.

Plus précisément, nous avons procédé par la méthode du court-circuit mobile (placé en aval du diaphragme à étudier) en observant la loi de déplacement du minimum d'ondes stationnaires en fonction de celui du piston. La comparaison de cette loi avec la loi théorique permet de déceler très aisément et de corriger en grande partie les irrégularités dues au mode parasite.

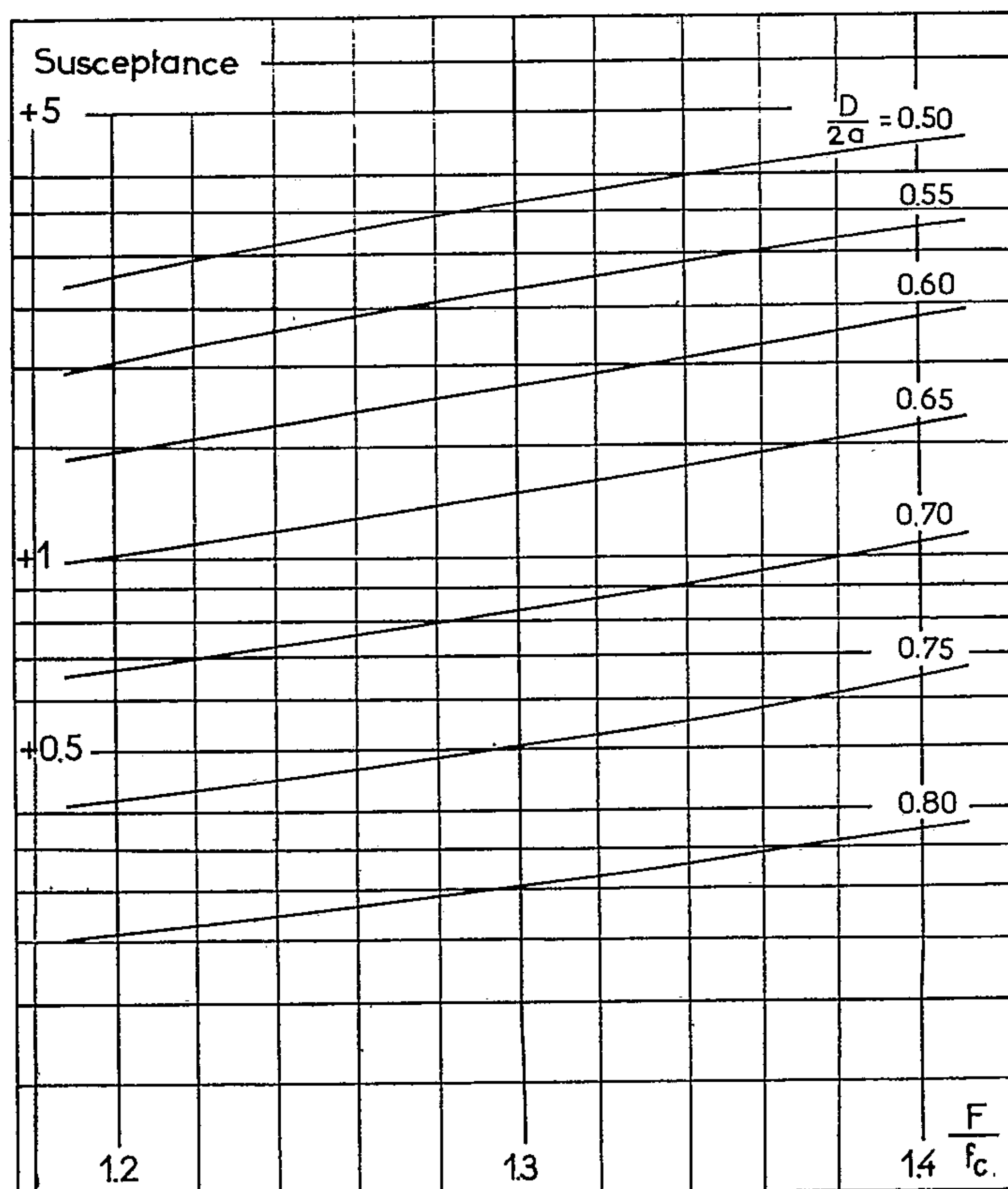


Fig. 3.

Les mesures ont été faites de 3 450 à 4 050 MHz sur un guide de rayon $a = 40$ mm et pour des diamètres d'iris allant de 40 à 65 mm.

La figure 1 représente la variation de la susceptance mesurée en fonction du diamètre de l'iris pour cinq fréquences différentes.

Les résultats obtenus se sont avérés suffisamment cohérents et précis pour permettre de tracer des courbes universelles; ainsi, la figure 2 donne la variation de susceptance en fonction du diamètre D d'iris rapporté au diamètre $2a$ du guide, le rapport de la fréquence F à la fréquence de coupure f_c du mode E_{01} étant en paramètre.

La figure 3 donne, par contre, la variation de susceptance en fonction de F/f_c, ces courbes étant obtenues par interpolation à partir des précédentes.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(*Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Pertes caractéristiques d'énergie d'un faisceau d'électrons de* 20 keV *transmis par un film composé.* Note (*) de MM. **Ferdinand Pradal** et **Claude Gout**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les pertes caractéristiques d'énergie sont mesurées pour des films de Cd S, Cd Te, Cd Se, Hg Te, Hg Se. Les spectres caractéristiques des trois premiers composés diffèrent des spectres des constituants Cd, Te, Se, tandis que les spectres de Hg Te et Hg Se sont identiques à ceux de Te et Se. La différence importante entre les rayons ioniques pourrait être à l'origine de ce dernier résultat.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons analysé les spectres d'énergie caractéristiques d'un faisceau d'électrons de 20 keV après la traversée de films de Cd, Te, Se. Nous avons choisi un groupe de composés contenant tous l'un de ces trois éléments afin de comparer les résultats obtenus. Les cinq composés, qui ont tous huit électrons de valence, sont les suivants : Cd S, Cd Te, Cd Se, Hg Te, Hg Se.

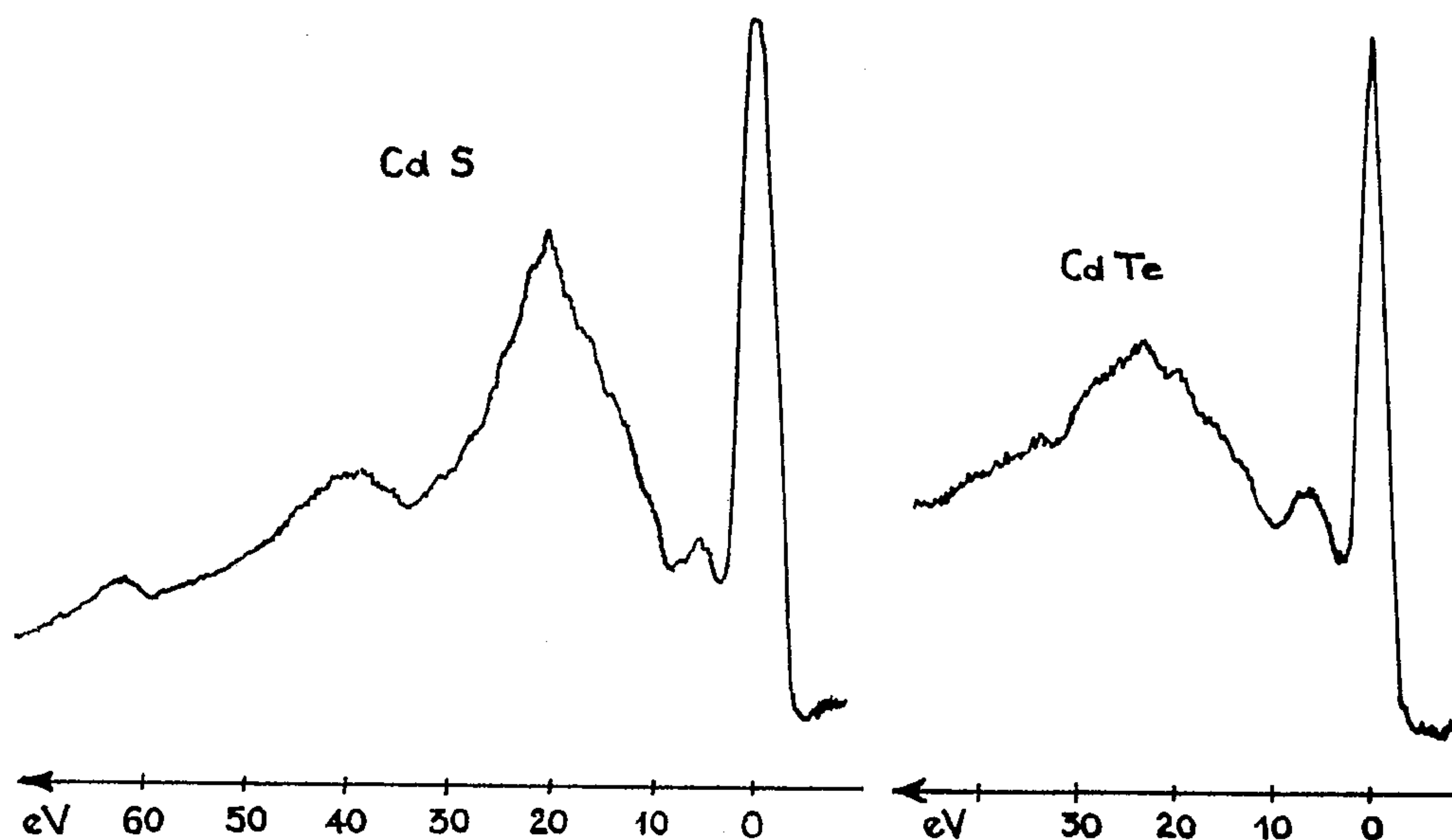


Fig. 1. Fig. 2.

Résultats expérimentaux. — *Cd S.* — Le relevé microphotométrique du spectre est montré sur la figure 1. Les raies sont bien définies et correspondent à des pertes d'énergie de 5,5, 20,5, 39,5 et 62 eV. Nous ne connaissons pas de travaux sur l'absorption du Cd S dans l'ultraviolet à vide et nous nous contenterons de constater que le spectre est totalement différent de celui donné par le cadmium pur et que l'accord entre la perte principale de 20,5 eV et la valeur $\hbar\omega_p = 16$ eV n'est pas bon.

Cd Te. — Le spectre présente deux raies, l'une à 6,5 eV, l'autre autour de 23,5 eV (*fig.* 2). L'accord avec la valeur de $\hbar\omega_p$ (13 eV) n'est pas bon

non plus. Signalons que ce composé a été étudié par Gauthé ([2]) qui trouve le maximum le plus intense à 17 eV et une raie de faible intensité à 5,8 eV.

Cd Se. — Le spectre a la même allure que le précédent, avec deux raies respectivement à 5,5 eV et autour de 20,5 eV (*fig.* 3). La valeur de $\hbar\omega_p$ (14 eV) est assez loin des valeurs expérimentales.

Hg Te. — Pour ce composé, nous obtenons des raies bien définies à 6, 18,5, 36 et 46 eV ($\hbar\omega_p = 13$ eV). La position des maximums et la forme des raies sont les mêmes que pour le tellure pur.

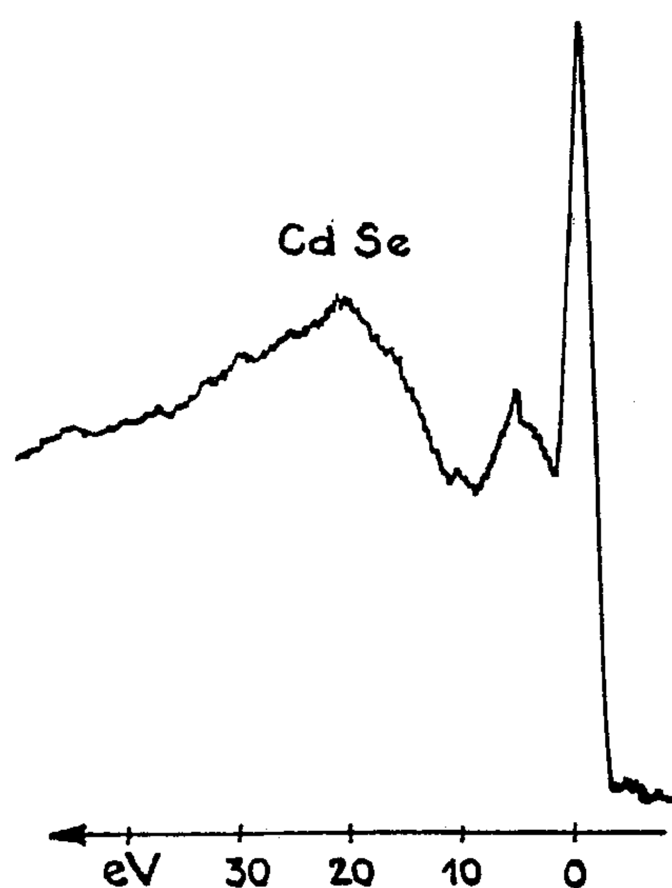


Fig. 3.

Hg Se. — Les raies sont aussi bien définies et les maximums sont situés à 6,5, 20, 40 et 60 eV, valeurs identiques à celles mesurées dans le cas du sélénium pur ($\hbar\omega_p = 14$ eV).

Analyse de ces résultats. — Pour les trois premiers composés (Cd S, Cd Te, Cd Se) les spectres diffèrent sensiblement des spectres des composants Cd, Te, Se. L'accord entre les résultats expérimentaux et la valeur de $\hbar\omega_p$ calculée n'est pas bon, malgré le fait que les six électrons du soufre soient peu liés et que la liaison pour Cd Te et Cd Se soit fortement covalente.

Le cas des composés Hg Te et Hg Se est différent : les spectres sont identiques à ceux donnés par les constituants Te et Se respectivement ([3]). Il semble que l'influence du mercure sur le spectre soit négligeable devant celle du tellure et du sélénium. Nous rapprocherons ce résultat du fait qu'il existe un écart considérable entre les rayons ioniques des deux constituants dans chacun de ces composés : pour Te^{2-}, $r = 2,12$ Å et pour Se^{2-}, $r = 1,93$ Å alors que pour Hg^{2+}, $r = 0,66$ Å. Cet écart exceptionnel caractérise ces deux composés.

CONCLUSION. — 1° Pour tous les composés étudiés, les valeurs expérimentales des pertes d'énergie s'écartent sensiblement des valeurs de $\hbar\omega_p$ calculées avec les huit électrons de valence.

2° Pour les composés Hg Te et Hg Se, dans lesquels les rayons ioniques des constituants sont très différents, les spectres sont identiques à ceux donnés par le tellure et le sélénium, c'est-à-dire par les éléments de plus grand rayon ionique. Si le rayon ionique joue vraiment un rôle, il faut écarter l'hypothèse d'une origine collective des raies du spectre dans les composés étudiés, de même que dans le tellure et le sélénium. Les interactions seraient individuelles et concerneraient les électrons de la bande de valence et de la bande sous-jacente.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) F. PRADAL et CL. GOUT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2534.

(2) B. GAUTHE, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 1265.

(3) Une analyse spectrographique a permis de s'assurer de la présence du mercure dans les films composés, obtenus par évaporation thermique sous vide. Les diagrammes de diffraction électronique photographiés avant et après l'enregistrement des spectres sont en outre différents de ceux obtenus avec le tellure et le sélénium. Pour Hg Te en particulier, les diagrammes montrent que la structure cristalline est bien du type blende.

(Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Sur une méthode interférométrique pour la détermination de la permittivité complexe aux ondes millimétriques.* Note (*) de M. **Eugène Constant** et **Régis de Wavrechin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous donnons le principe de fonctionnement d'un interféromètre permettant une détermination rapide et précise de la permittivité complexe de diélectriques liquides aux ondes millimétriques. Les premiers essais effectués à la fréquence de 35 GHz ont donné une précision de 0,2 % sur ε' et de quelques pour-cent sur ε''.

L'étude du phénomène d'absorption d'orientation dipolaire nécessite la détermination de la permittivité complexe ε^* dans des bandes de fréquence très étendues et en particulier aux ondes millimétriques où se trouvent les fréquences critiques des domaines de dispersion correspondant aux molécules non associées. Nous avons développé et utilisé, pour les ondes métriques, décimétriques et centimétriques, différentes méthodes basées sur l'étude de la réflexion d'une ligne de transmission remplie d'une colonne de hauteur variable de diélectriques [1]. Ces méthodes se sont révélées précises et rapides, les deux composantes ε' et ε'' étant déterminées avec une précision de l'ordre du pour-cent.

Lorsque la fréquence augmente, les dimensions des lignes de transmission utilisées, deviennent très petites, et les réalisations mécaniques sont de plus en plus difficiles. Pour les fréquences supérieures à 30 GHz, nous pensons qu'il est plus commode d'utiliser une propagation libre. On peut, par exemple, utiliser le système d'interférence résultant de la composition d'une onde R_1 réfléchie par une épaisseur variable de diélectrique terminé par un plan métallique P', avec l'onde R renvoyée directement au cornet récepteur par le plan P métallique formant la partie inférieure de la cellule (*fig.* 1).

Le signal S reçu dans un cornet récepteur résulte de la composition géométrique de R et de R_1 ; il est alors de la forme

$$S = (R + R_1)^2.$$

R reste constant, le module et l'argument de R_1 sont une fonction de la distance h entre le plan P et le piston P' (*fig.* 1). Le signal S est donc une fonction de h.

En première approximation (incidence très voisine de la normale) on a

$$R_1 = k_1 \left(r'' - \frac{(1 - r''^2)\, e^{-2\gamma' h}}{1 - r''\, e^{-2\gamma' h}} \right) \tag{1}$$

(r'', coefficient de réflexion à la surface de séparation air diélectrique, γ' constante de propagation dans le liquide) et

$$S = (R + R')^2 = \left[-k_2 + k_1 \left(r'' - \frac{(1 - r''^2)\, e^{-2\gamma' h}}{1 - r''\, e^{-2\gamma' h}} \right) \right]^2, \tag{2}$$

où k_1 et k_2 sont deux constantes dépendant : *a.* de l'angle solide présenté aux cornets par la cellule; *b.* du diagramme de rayonnement des cornets.

La figure 2 présente l'allure de la courbe représentant les variations de S en fonction de *h* pour un liquide peu absorbant ($\text{tg}\,\delta \# 0{,}02$), pour k_1 plus grand que k_2. Si $h_1, h_3, \ldots, h_{n+1}$ sont les hauteurs de cellule donnant un minimum du signal détecté S, on a très sensiblement, pour *les corps à faible perte* (ceci est fréquent en ondes millimétriques)

$$(3) \qquad h_1 - h_3 = h_3 - h_5 = \frac{\lambda'}{2}; \qquad \varepsilon' \# \left(\frac{\lambda}{\lambda'}\right)^2$$

(λ et λ', longueurs d'onde dans l'air et dans le diélectrique)

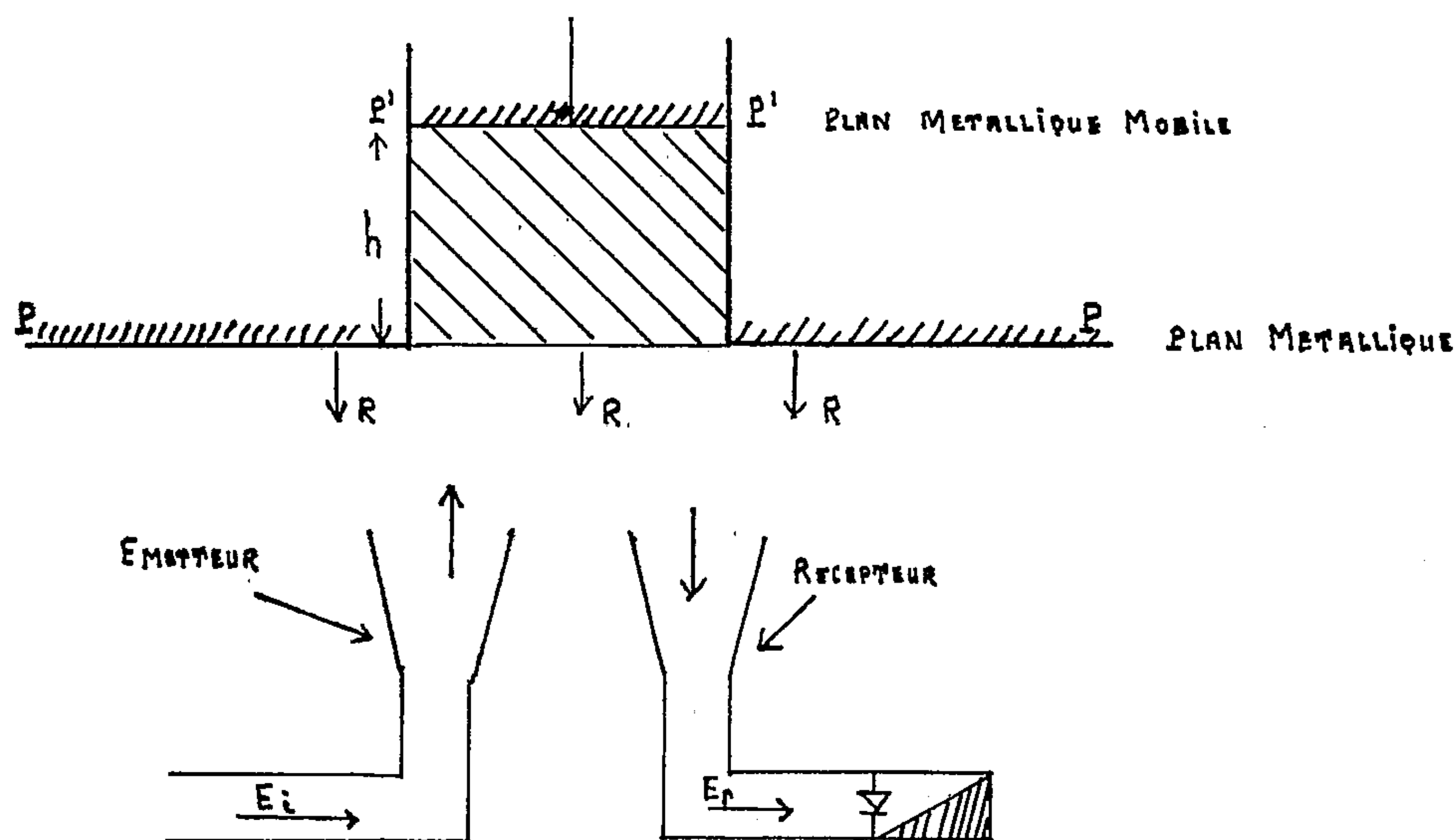


Fig. 1.

Par ailleurs, l'amplitude des différents minimums en fonction de la hauteur *h* de la cellule (courbe 2 de la figure 2), donne une information sur la valeur de ε''. On peut déterminer la hauteur h_0 qui « donnerait un minimum nul » (intersection de la courbe 2 avec l'axe des abscisses O*h*), on aurait alors $R = - R_1$. Pour les corps à faible perte on a en première approximation :

$$(4) \qquad \varepsilon'' \# \frac{\lambda K \sqrt{\varepsilon'}}{h_0} + \varepsilon''_{\nu},$$

où K est une constante qui dépend de k_1 et k_2 et ou ε''_{ν} dépend essentiellement du diagramme de rayonnement des cornets. Une étude complète des termes correctifs sera donnée ultérieurement.

Cette méthode de détermination des pertes, a l'avantage de ne pas faire intervenir la loi de détection du détecteur utilisé, mais a l'inconvénient de nécessiter un étalonnage préalable ([2]).

Nous avons réalisé un interféromètre de ce type à 35 GHz et nous

l'utilisons [formules (3) et (4)] pour l'étude de la permittivité complexe de solutions très diluées de liquides polaires dans des solvants non polaires. La comparaison systématique des résultats trouvés avec ceux obtenus par d'autres méthodes (utilisation d'un mesureur de T. O. S. associé à une cellule de hauteur variable) nous a montré la validité des différentes approximations effectuées dans les formules (1), (2), (3) et (4).

Pour de faibles pertes ($\text{tg}\,\delta < 0,1$) et des ε' variant de 1,9 à 2,6, il est possible d'atteindre une précision de 0,2 % sur ε' et de quelques pour-cent sur ε''.

L'interféromètre réalisé doit permettre la détermination rapide et précise de la permittivité complexe de diélectriques liquides dans la gamme des ondes millimétriques.

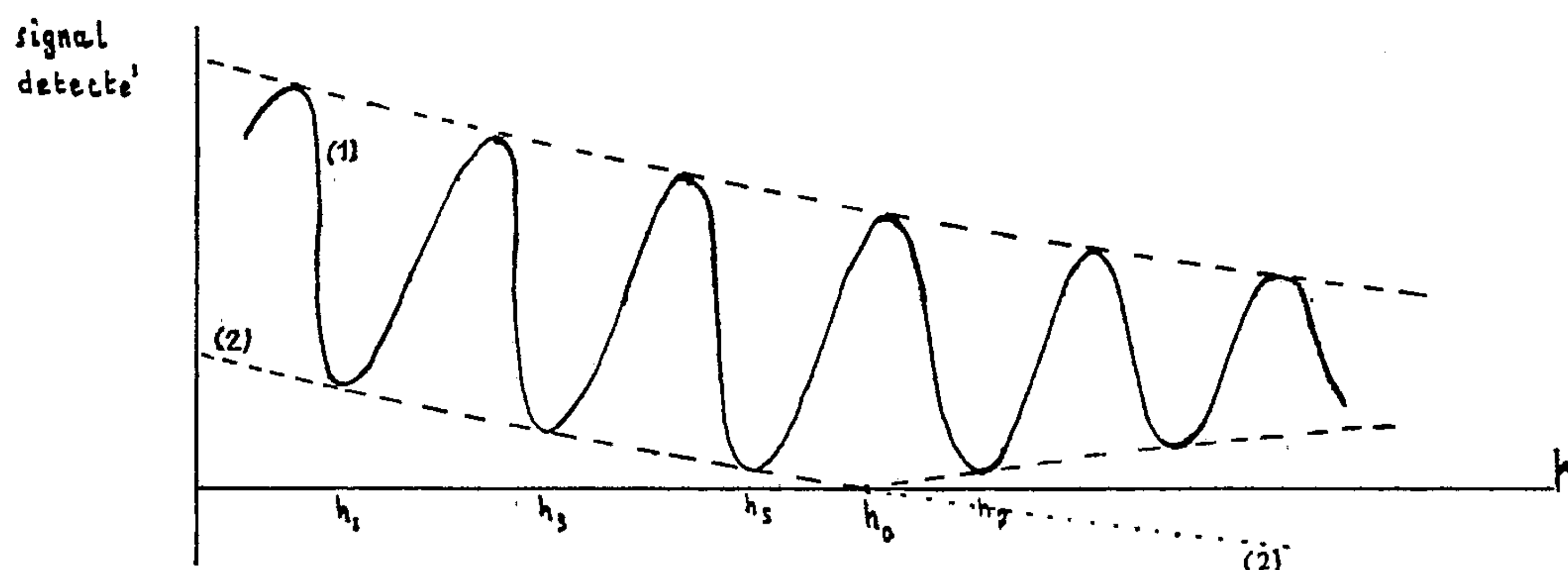


Fig. 2.

Ses avantages comparés à ceux des méthodes classiques sont :

— une réalisation mécanique extrêmement simple;

— une mesure directe et une détermination de ε' et ε'' pratiquement sans calcul;

— une mesure ou toute la puissance du générateur est utilisable. Ce fait est important car on dispose ordinairement de peu de puissance aux ondes millimétriques.

La méthode peut s'appliquer aux longueurs d'ondes plus courtes. Nous pensons l'utiliser très prochainement aux fréquences de 80 et 160 GHz.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) A. Lebrun et E. Constant, *Colloque Ampère*, Pise, 1960 et *Archives des Sciences de Genève*, fascicule spécial.

(2) Cet étalonnage peut s'effectuer facilement dans la gamme des ondes centimétriques et millimétriques, en utilisant des solutions de pertes connues (solutions de chlorobenzène dans du benzène par exemple).

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Lille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Phénomène d'accumulation dans des jonctions* NP *au germanium refroidies.* Note (*) de MM. **François Desvignes** et **Marcelo Robert**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Le phénomène décrit correspond à la décharge d'une jonction NP isolée, préalablement chargée en polarisation inverse. Le courant de décharge est la somme du courant d'obscurité et d'un courant photoélectrique. Aux basses températures, le courant d'obscurité peut être assez petit pour que le temps de décharge puisse atteindre plusieurs minutes.

On sait ([1]) qu'une jonction isolée soumise à un éclairement tend rapidement vers une polarisation positive v et accumule une charge Q par unité de surface, données par les relations

$$v = \frac{kT}{q} \operatorname{Log}\left(\frac{j_\varphi}{j_0} + 1\right), \qquad Q = \mathcal{C} j_\varphi,$$

où

j_0 est la densité du courant d'obscurité;

j_φ est la densité du courant photoélectrique;

$\mathcal{C}$ est une constante liée directement aux durées de vie dans le semi-conducteur.

L'énergie Qv de la charge accumulée et le temps d'accumulation, de l'ordre de $\mathcal{C}$, sont tous deux petits dans tous les cas usuels.

Si l'on examine, au contraire, le comportement d'une jonction isolée, mais préalablement chargée en polarisation inverse, on voit que les courants photoélectrique et d'obscurité contribueront à la décharge, et ceci sans saturation, tant que la différence de potentiel ne sera pas devenue positive. Le temps maximal de décharge est égal au rapport entre la charge prise par la jonction, sous l'effet de la polarisation, et une valeur moyenne du courant d'obscurité. Alors que le courant d'obscurité décroît très vite lorsque la température s'abaisse, la capacité demeure invariable : le temps maximal de décharge peut devenir très long aux basses températures.

En polarisation inverse, la densité du courant d'obscurité d'une jonction peut être considérée comme résultant de la somme de deux termes représentant, l'un les générations dans les régions non chargées, l'autre les générations dans la couche de charge d'espace :

$$j_0 = -AT^a e^{-\frac{\Delta E}{kT}} + BT^b \frac{v}{\sqrt{v_d - v}} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}, \tag{1}$$

où

A, a, B, b sont des constantes;

ΔE est le saut d'énergie du semi-conducteur;

v est la différence de potentiel observable (négative);

v_d est la différence de potentiel interne.

Suivant la température considérée, l'un des deux termes peut être négligeable devant l'autre : aux températures auxquelles on est conduit ici, le second terme, seul, rend bien compte des résultats expérimentaux.

Pour une jonction abrupte en polarisation inverse, la charge totale de la couche désertée est indépendante de la température et vaut

$$Q = 2D\sqrt{\varphi_d - \varphi}, \tag{2}$$

où D est une constante.

Le temps de décharge dans l'obscurité t_{12} de φ_1 à φ_2, compte tenu du deuxième terme du second membre de (1) seulement, vaut alors

$$t_{12} = \frac{D}{B}\,T^{-b}\,e^{\frac{\Delta E}{2kT}}\,\mathrm{Log}\frac{\varphi_1}{\varphi_2}. \tag{3}$$

La figure 1 donne les variations de t_{12} avec la température, pour deux valeurs de φ_1, φ_2 étant égal à — 0,5 V; elle donne également l'influence du terme j_φ, sur la valeur de t_{12} : si l'on admet qu'un photon sur cinq contribue au courant photoélectrique, une densité de courant de 10^{-8} A/cm² correspond à un éclairement de $3{,}9.10^{-8}$ W/cm² à 1,6 μ.

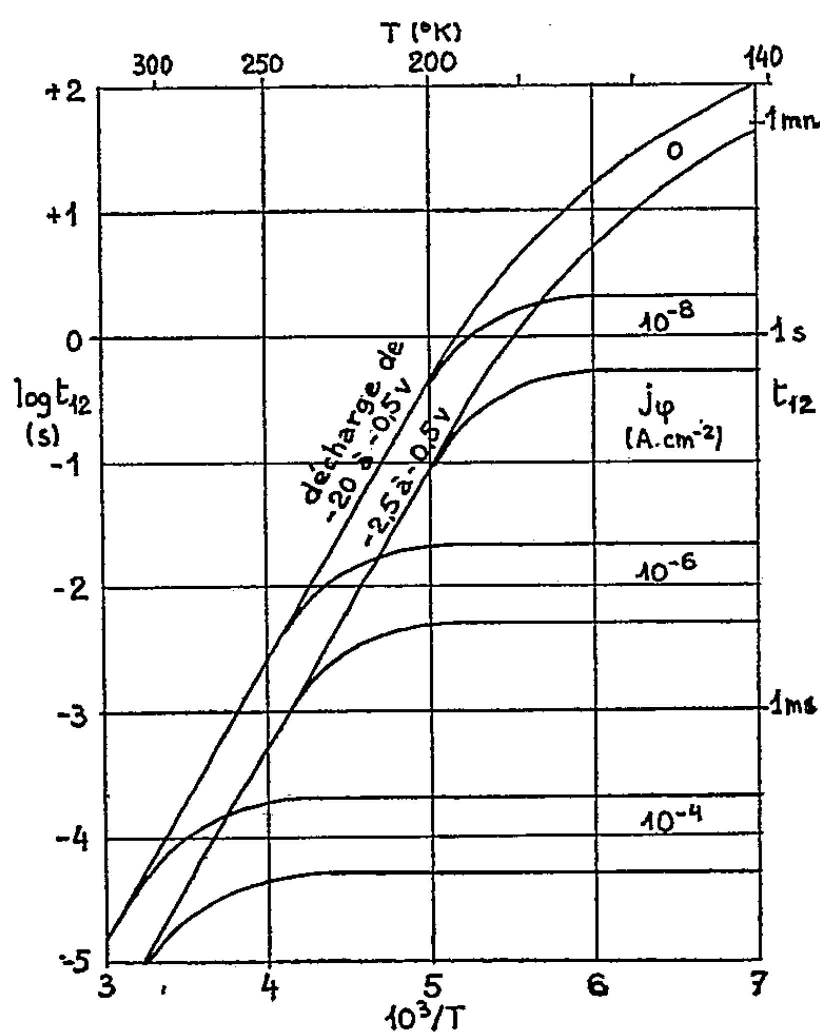


Fig. 1.

Pour l'établissement de la figure 1 on a tenu compte de valeurs expérimentales de j_0 et de D. Ces mesures ont été faites sur la jonction tirée au germanium étudiée précédemment [1]; cette jonction a 6,5 mm de diamètre, l'épaisseur de la région N (face éclairée) est égale à 0,8 mm.

La suite des expériences a été faite sur cette jonction placée dans le vide, la charge étant assurée par un faisceau d'électrons qui tombe sur

la face P. Ces électrons proviennent d'un canon dont le Wehnelt est relié à un générateur d'impulsions qui débloque le faisceau à une fréquence f pendant une durée t brève ($t \ll 1/f$). Une résistance mise en série dans le circuit permet d'observer sur l'écran d'un oscilloscope la forme des impulsions de recharge. Le tube à vide, qui contient la photodiode, est placé dans un thermostat réglable entre 78 et 300° K. L'étude des oscillo-

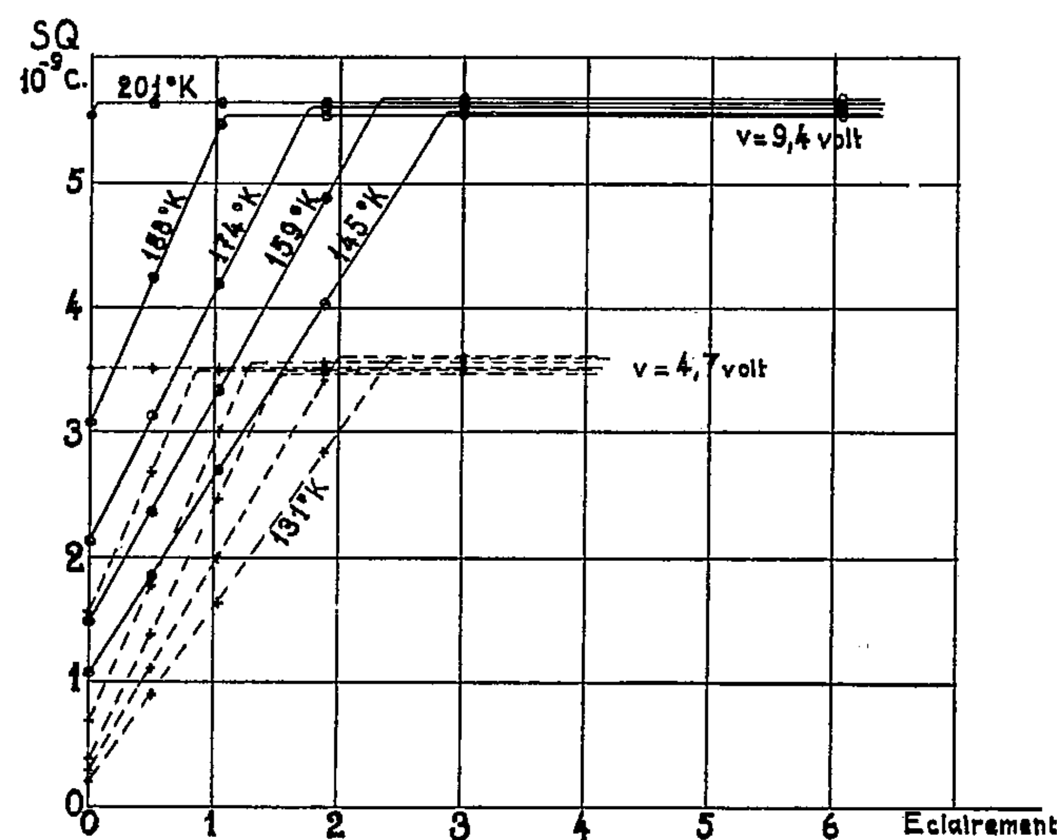


Fig. 2.

grammes permet la détermination de la charge perdue entre deux impulsions, donc des courants et de la capacité. La figure 2 montre la variation de cette charge ainsi observée en fonction du flux pour différentes températures et pour deux valeurs de v_1.

Des temps de décharge de l'ordre de 100 s ont été observés. Le phénomène peut permettre l'observation de signaux lumineux très faibles, l'accumulation permettant l'exploitation du signal photoélectrique dans des conditions favorables à la réduction du bruit de fond.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) G.-A. Boutry et M. Robert, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2540.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquées, Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effets d'un bombardement ionique de courte durée sur des monocristaux métalliques.* Note (*) de MM. **Raymond Castaing** et **Bernard Jouffrey**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Des couches minces d'or ont été soumises à des bombardements ioniques extrêmement brefs, puis observées au microscope électronique. Le bombardement a pour effet d'introduire dans le réseau cristallin un grand nombre de défauts d'empilement et de faire disparaître les dislocations préexistantes. C'est à ce phénomène qu'est principalement due la rugosité apparente des coupes minces des métaux lourds obtenus par polissage ionique.

La technique de l'amincissement ionique, d'usage extrêmement commode pour l'obtention de coupes minces observables par transmission au microscope électronique, présente parfois l'inconvénient de conduire à des échantillons d'aspect rugueux, ce qui constitue une gêne pour l'observation de très fins détails de structure. Nous avons entrepris d'étudier au microscope électronique l'origine de cette rugosité qui pouvait *a priori* provenir, soit d'imperfections du polissage (cratères formés par l'impact des ions), soit de perturbations cristallines produites par le bombardement. L'essentiel, pour une telle étude, est d'utiliser des couches métalliques parfaitement dépourvues avant bombardement de toute structure visible au microscope électronique sur des régions étendues : des couches d'or monocristallines obtenues par la méthode de Pashley constituent à cet égard un matériau de travail excellent. Les monocristaux d'or d'une épaisseur de 20 mμ sont préparés par évaporation sous vide sur un bloc de sel gemme fraîchement clivé, préalablement couvert d'une couche d'argent de 200 mμ d'épaisseur. Pendant l'évaporation la température du sel gemme est maintenue à 190°. Cette température, nettement plus basse que celle utilisée par Pashley, permet d'obtenir des couches d'or parfaitement orientées et où la densité des défauts d'empilement est particulièrement faible (environ 10^8 par centimètre carré). La densité des dislocations y est de l'ordre de 10^9 à 10^{10} par centimètre carré (*fig.* 1).

Ces échantillons sont alors soumis à des bombardements ioniques (ions argon d'énergie 4 000 eV) d'intensité assez importante (2 μA/mm²) pour que tout phénomène de contamination soit évité, et de durée assez brève (0,05 à 1 s) pour que la densité ionique totale à laquelle a été soumis l'échantillon reste faible (0,05 à 2 ions par atome superficiel). La couche mince d'or est disposée sur un porte-objet massif percé de trous de petit diamètre (0,7 mm), ce qui permet de limiter à 20°C environ son échauffement général sous l'action du bombardement ionique. Des précautions analogues (limitation à 2 μ du champ éclairé par utilisation d'un double condenseur) permettent d'éviter tout échauffement lors de l'observation elle-même qui a lieu sous une tension accélératrice de 100 kV.

Les micrographies laissent apparaître après bombardement un aspect

caractéristique, constitué par de petits traits (d'environ 50 Å de longueur), parrallèles aux directions [110] du plan (001) de la surface de l'échantillon (*fig.* 2). Cet aspect est analogue à celui obtenu par d'autres auteurs, notamment D. W. Pashley et al. [1] sur des échantillons bombardés par des ions de grande énergie. Les traits sont parallèles aux défauts d'empilement préexistant dans la couche mince. En outre les micrographies montrent des traits doubles de même contraste, de contrastes différents, et des traits résolus en deux points de contrastes similaires. On note enfin quelques boucles de dislocation d'environ 40 Å de diamètre.

Ces aspects sont à rapprocher des résultats obtenus par Ogilvie [2] dans une étude en diffraction électronique par réflexion d'échantillons massifs



Fig. 1 (G × 200 000).

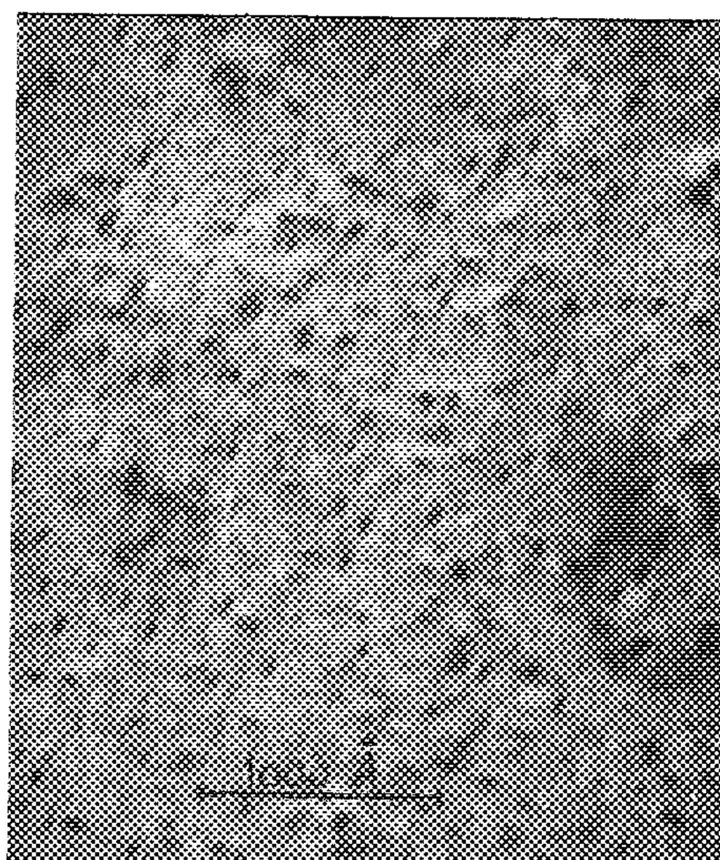


Fig. 2 (G × 200 000).

soumis à un bombardement par des ions de faible énergie; les petits traits observés sur les micrographies semblent dus à des défauts d'empilement, ces défauts étant eux-mêmes produits, conformément à l'hypothèse avancée par Ogilvie, par condensation de lacunes introduites par les impacts individuels des ions. A l'appui de cette interprétation, on peut remarquer qu'un bombardement de très courte durée (0,05 ion par atome de surface) ne fait apparaître aucun défaut d'empilement alors qu'un bombardement de 0,5 ion par atome en fait apparaître un très grand nombre, ce qui est incompatible avec l'hypothèse de la production du défaut d'empilement par un impact ionique individuel, et s'interprète par contre facilement, si l'on admet que la condensation des défauts ponctuels (lacunes) ne peut se faire que si leur distance moyenne est assez faible. On peut se demander si les lacunes initiales proviennent bien du bombardement lui-même et s'il ne s'agit pas au contraire de lacunes préexistant dans le métal et formées lors du processus d'évaporation sous vide. Cette dernière hypothèse doit

être toutefois rejetée, l'aspect obtenu après bombardement restant le même pour un échantillon qui a subi après évaporation sous vide un recuit prolongé à 410°C.

Il est important de noter d'autre part (*fig.* 2) que des bombardements de durée relativement courte suffisent pour faire disparaître totalement les dislocations préexistant dans la couche d'or. Si après bombardement l'échantillon est soumis à un recuit de 1 h à 410°C, les défauts d'empilement introduits par le bombardement disparaissent et des dislocations réapparaissent.

Ce mécanisme de disparition des dislocations, s'il ne s'agit pas d'un phénomène purement optique (modification du contraste par les défauts d'empilement), pourrait être dû à des tensions internes provenant de l'échauffement local produit par les impacts ioniques individuels. Dans une autre série d'expériences, nous avons soumis l'échantillon à dix bombardements successifs (chacun d'eux de densité 0,05 ion par atome de surface) séparés par des périodes de repos de 30 s. L'effet produit est à peu près le même que celui qui résulte d'un bombardement unique de 0,5 ion par atome (en ce qui concerne les défauts d'empilement), *mais les dislocations ne sont pas éliminées dans ce cas.* Il semble donc que la fréquence des impacts ioniques soit une des conditions essentielles de ce phénomène de disparition des dislocations. Ceci serait difficilement explicable dans l'hypothèse où la durée de l'impulsion thermique produite par un impact ionique individuel aurait la valeur extrêmement faible qui résulte d'un calcul utilisant la conductibilité calorifique classique (électronique) du métal bombardé. Il semble bien que, du fait du temps nécessaire à la mise à l'équilibre thermique des électrons de conductibilité avec les ions du réseau, la seule conductibilité thermique qui intervienne immédiatement après l'impact soit la conductibilité ionique, ce qui contribuerait à allonger considérablement la durée de l'impulsion thermique.

Signalons pour conclure que des bombardements plus prolongés nous ont permis d'effectuer la jonction entre l'aspect initial observé sur la figure 1 et l'aspect rugueux que présente un échantillon entièrement aminci par bombardement ionique. On peut donc considérer comme établi que cet aspect rugueux est essentiellement dû à des perturbations cristallines et peut donc être éliminé par un traitement thermique approprié.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) J. W. Menter, Communication verbale.

(2) G. J. Ogilvie, *Austr. J. Phys.*, juillet 1960, p. 402.

(*Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Courant d'écoulement et épaisseur de la double couche en milieu hydrocarbure.* Note (*) de M. **Jean Briant**, présentée par M. Paul Pascal.

Des mesures de « courant d'écoulement » ont été réalisées en milieu hydrocarbure avec des cellules en U à diaphragmes de verre fritté, de dimensions de pores différentes. Le courant électrique dans un capillaire n'est pas proportionnel au carré du rayon comme le voudraient les lois classiques. L'écart semble dû à l'épaisseur de la double couche qui peut être calculée.

Dans deux Notes précédentes [1], [2] nous avions montré que les phénomènes d'électroosmose en milieu hydrocarbure n'obéissent pas à la loi classique, qui voudrait que les débits de liquide par électroosmose soient proportionnels au carré du rayon du capillaire au travers duquel se fait l'électroosmose. Nous avions alors montré que cela pouvait être attribué à l'épaisseur de la double couche non négligeable et calculé celle-ci. Nous avons aussi constaté que les phénomènes de « courant d'écoulement », en ce milieu n'obéissent pas non plus aux lois classiques, et qu'on peut aussi, à partir des résultats obtenus, calculer l'épaisseur de la double couche. Les résultats concordent avec ceux trouvés en électroosmose.

Nos expériences ont porté sur les mêmes solutions que pour l'électroosmose (solutions de dioctylsulfosuccinate d'aluminium dans du pétrole lampant). Nous avons utilisé des cellules en U comme pour l'électroosmose [1]. Les électrodes étaient dans ce cas plaquées contre le verre fritté pour éviter des chutes de tension dans le liquide. Les mesures se faisaient en déterminant, soit le potentiel créé entre les électrodes, soit le courant s'écoulant de l'une à l'autre, en fonction de la dénivellation entre les deux tubes.

Tableau I.

Sel d'aluminium (% en poids).	Cellule 1. Potentiel (V).	Cellule 1. Courant (A.10^{-10}).	Cellule 2. Potentiel (V).	Cellule 2. Courant (A.10^{-10}).	$\frac{I_1}{I_2}$.	e (μ).
0,004.....	18	0,139	11,2	0,103	0,74	2,25
0,019.....	21	0,49	10,9	0,31	0,63	2,5
0,064.....	10,8	0,64	6,35	0,52	0,75	2,05
0,089.....	8,6	0,71	8,75	0,58	0,81	1,8
0,507.....	2,5	0,85	2,2	0,81	0,95	1,25
1,001.....	1,49	0,87	1,38	0,86	0,99	1,1
4........	0,37	0,86	0,44	0,94	1,09	0,7
10........	0,12	0,74	0,14	0,88	1,19	0,6

Pour les mesures de potentiel d'écoulement il faut utiliser un appareil à haute impédance d'entrée à cause de la résistance élevée de la cellule (10^{11} Ω environ) nous avons utilisé une lampe électromètre.

Les courants d'écoulement sont faibles (de l'ordre de 10^{-10} A) si l'on veut les mesurer en absence de potentiel d'écoulement, il faut utiliser un appareil très sensible, ayant cependant une impédance d'entrée nettement moindre que la résistance de la cellule.

Dans tous les cas que nous avons observés, il y a eu proportionnalité entre les dénivellations et les potentiels ou les courants d'écoulement. Nous avons représenté les résultats expérimentaux en prenant les courants et les potentiels obtenus, correspondants à une dénivellation de 1 cm (tableau I).

Les mesures (courant et potentiel) ont porté sur des échantillons à différentes concentrations en organosel. Elles ont été faites avec deux cellules dont les diaphragmes avaient des pores de dimensions différentes (cellules 1 et 2).

Si l'on admet les théories de la double couche électrique à la paroi et si l'on admet, comme on le fait habituellement, que l'épaisseur de la double couche est négligeable devant le diamètre des capillaires, le courant devrait être proportionnel à R^2, R étant le rayon capillaire. Pour deux cellules à diaphragmes, où l'on assimile ceux-ci à un faisceau de capillaires semblables, les courants obtenus avec deux mêmes cellules pour différents échantillons devraient être dans le même rapport K (R_1^2/R_2^2), R_1^2 et R_2^2 étant le rayon des pores, K dépendant du nombre de pores. Il n'en est rien, le rapport des courants I_1/I_2 va en augmentant à mesure qu'augmente la concentration en additif. Ceci peut s'expliquer en admettant que la couche mobile, qu'on représente comme un seul feuillet par hypothèse simplificatrice, se trouve à une certaine distance *e* de la paroi qui n'est pas négligeable devant le rayon des capillaires.

Les équations établies en électroosmose dans une Note précédente [1] restent vraies, il suffit d'y remplacer E le champ appliqué par le champ créé, du fait du potentiel d'écoulement. Suivant les équations établies, la vitesse de la couche mobile sera

$$u_d = \frac{P}{4\eta L}(R^2 - R'^2) + \frac{E\sigma R'}{\eta}\operatorname{Log}\frac{R}{R'},$$

où $R' = R - e$, e étant l'épaisseur de la double couche, η est la viscosité du liquide, σ la densité électrique dans la double couche, L la longueur du capillaire, P la pression agissant.

Quand on mesure les courants d'écoulement, on a $E = 0$ et en ce cas

$$u_d = \frac{P}{4\eta L}(R^2 - R'^2)$$

et le courant devient

$$I = 2\pi R'\sigma\frac{P}{4\eta L}(R^2 - R'^2).$$

Pour un nombre quelconque de capillaires on obtient

$$I = KR'(R^2 - R'^2) = Ke(2R - e)(R - e).$$

Le rapport entre les courants obtenus avec deux cellules I_1 et I_2 sera

$$\frac{I_1}{I_2} = K\frac{(2R_1 - e)(R_1 - e)}{(2R_2 - e)(R_2 - e)}.$$

Cette équation permet de déterminer e, une fois connus R_1, R_2, et K à partir du rapport I_1/I_2.

R_1 et R_2 peuvent se déterminer à partir d'expériences d'électroosmose réalisées avec un échantillon à forte concentration en additif où e est négligeable, par comparaison avec un diaphragme dont les dimensions de pores ont été déterminées par d'autres méthodes (injection de mercure par exemple).

K peut se déterminer, soit par une expérience de courant d'écoulement avec un échantillon à forte concentration en additif, soit à partir d'une expérience avec un échantillon pour lequel e a déjà été déterminé par électro-osmose.

Nous avons trouvé dans notre cas :

$$R_1 = 11,6\,\mu, \qquad R_2 = 5\,\mu, \qquad K = 7,2.$$

Les valeurs trouvées pour e, à partir de ces valeurs de R_1, R_2 et K sont figurées sur le tableau I. Elles sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par électroosmose précédemment [2].

(*) Séance du 24 avril 1961.
(1) J. Briant, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2693.
(2) J. Briant, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2924.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude cinétique de la caractéristique courant-tension du fer et des aciers.* Note (*) de MM. **Israël Epelboin**, **Michel Froment** et **Philippe Morel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La forme des courbes courant-tension d'une électrode de fer ou d'acier immergée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique est influencée par la teneur en carbone du métal. On montre que le fer présente une passivité secondaire si la vitesse de tracé de la courbe de polarisation est convenablement choisie.

Un potentiostat électronique impose à une électrode une variation linéaire de la tension à des vitesses comprises entre 10^{-2} et 150 V/mn. On immerge dans l'électrolyte, solution aérée d'acide sulfurique (N), l'objectif d'un microscope métallographique afin d'observer l'évolution de la couche anodique pendant l'électrolyse. L'électrode en cours de traitement a une surface utile de 0,2 cm^2 et est placée au centre de la cellule.

A l'aide de ce montage nous avons mis en évidence ([1]), dans le domaine de la transpassivité, le rôle du carbone sur la forme des courbes courant-tension d'aciers inoxydables 18-8 hypertrempés ou sensibilisés. Nous avons montré que les aciers austénitiques riches en carbone (0,08 % au minimum) présentent une passivité secondaire quelle que soit la vitesse de tracé de la courbe courant-tension. A des teneurs inférieures, la passivité secondaire n'apparaît que si la vitesse de variation de la tension est supérieure à une valeur minimale d'autant plus élevée que la teneur en carbone est plus faible [*fig.* 3 ([1])]. L'observation microscopique simultanée de la surface métallique montre qu'il apparaît une couche biréfringente d'épaisseur irrégulière dans le domaine des tensions qui délimite la passivité secondaire (1,35 à 1,70 V/E. C. S.).

Pour expliquer la passivité secondaire, nous avons supposé que le carbone, en teneur suffisante dans la couche anodique, limite la diffusion des produits réactionnels. Si cette hypothèse est exacte la passivité secondaire ne doit pas être limitée, comme on semble le considérer dans la littérature ([2]), au cas des alliages Fe-Cr de teneur en chrome comprise entre 15,5 et 30,7 % sur lesquels se forment des couches d'oxyde ayant une structure de spinelle. Pourtant on n'observe en général pas de passivité secondaire lorsqu'on trace les courbes de polarisation du fer en partant d'une tension située dans le domaine de la passivité. Ceci peut s'expliquer si l'on remarque que le fer, contrairement aux alliages fer-chrome, ne présente pas de zone d'activité avant le dégagement d'oxygène.

On peut provoquer la formation d'une couche anodique épaisse sur le fer en le maintenant dans le domaine d'activité, à une tension inférieure au potentiel de Flade. En polarisant du fer de cette façon, entre —0,5 V (dégagement d'hydrogène) et + 1,7 V (dégagement d'oxygène), nous avons délimité un domaine de vitesses de variation de la tension où la

passivité secondaire existe. On peut admettre qu'aux vitesses lentes la couche formée a le temps de se détruire dans le domaine de passivité; aux vitesses trop élevées, d'une part elle n'aurait pas le temps de se former, d'autre part on risquerait d'atteindre le dégagement d'oxygène avant que la passivité secondaire ne se manifeste.

A titre d'exemple nous avons groupé sur la figure 1, cinq courbes concernant un échantillon de fer industriel obtenu par fusion et désoxydé au cérium; sa teneur en carbone est de 0,085 % et les principales impuretés

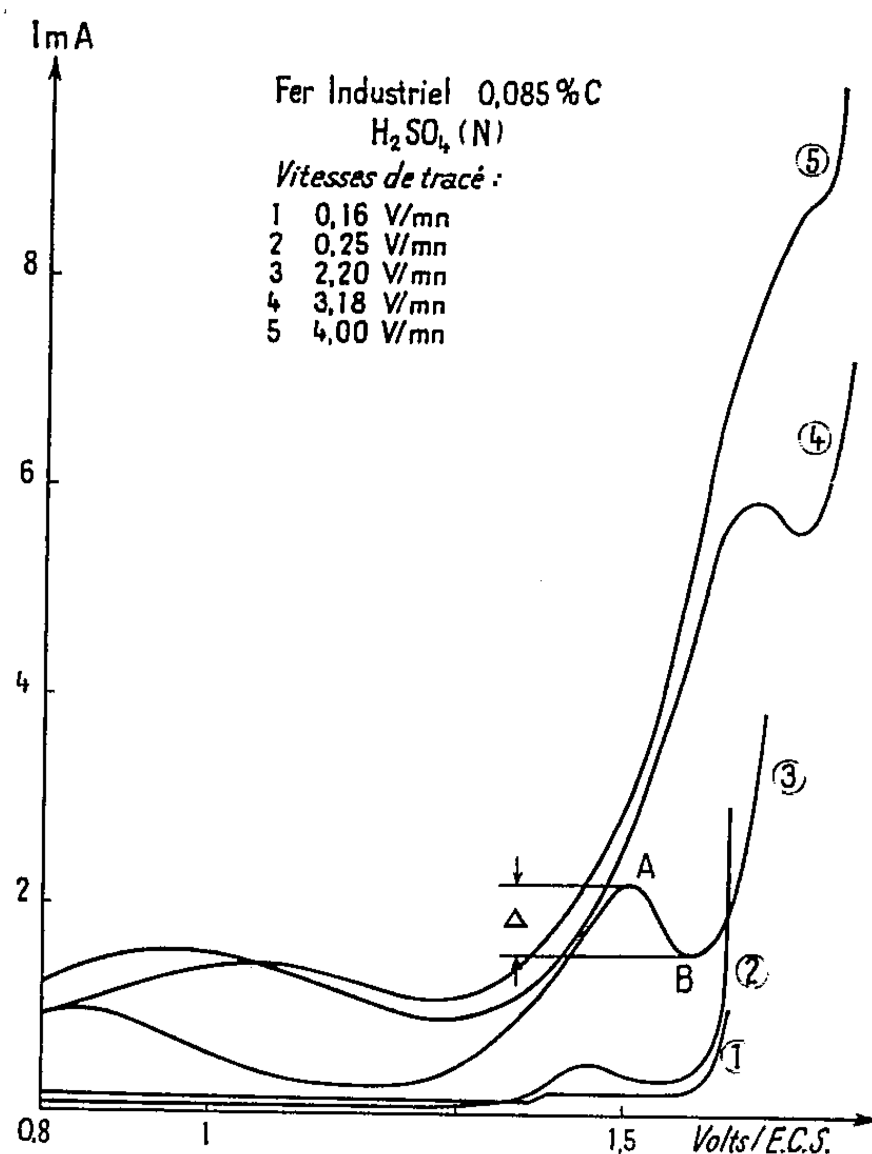


Fig. 1.

sont : Ni = 0,050 %; Si = 0,005 %; Ce = 0,02 %. La passivité secondaire apparaît à une vitesse de tracé voisine de 0,2 V/mn et disparaît vers 3,7 V/mn. La courbe 3, tracée à 2,2 V/mn, correspond à l'amplitude maximum de la passivité secondaire, c'est-à-dire lorsque la différence Δ entre le courant au point A et celui au point B est maximum ($\Delta = I_A - I_B$). Des expériences identiques avec des échantillons de fer de même provenance mais contenant en moyenne 0,002 et 0,27 % de carbone montrent que le domaine d'existence de la passivité secondaire et la valeur maximale de Δ sont d'autant plus grands que le fer est plus riche en carbone.

La passivité secondaire existe encore lorsque la teneur en carbone est de 0,002 %; cependant d'autres éléments peuvent jouer un rôle analogue et le fer que nous étudions en contient 0,08 %. C'est pourquoi nous avons étudié dans les mêmes conditions les caractéristiques courant-tension de deux échantillons de fer de zone fondue ([3]). La teneur en carbone du

premier est de 0,003 %, les autres impuretés ayant une teneur globale de 0,0016 % environ ([4]). Le deuxième a été obtenu par traitement du premier dans l'hydrogène à haute température : seule la teneur en carbone se modifie et tombe à moins de 0,001 %. La passivité secondaire apparaît à une vitesse de 0,5 V/mn pour le fer à 0,003 % de carbone et à 1 V/mn

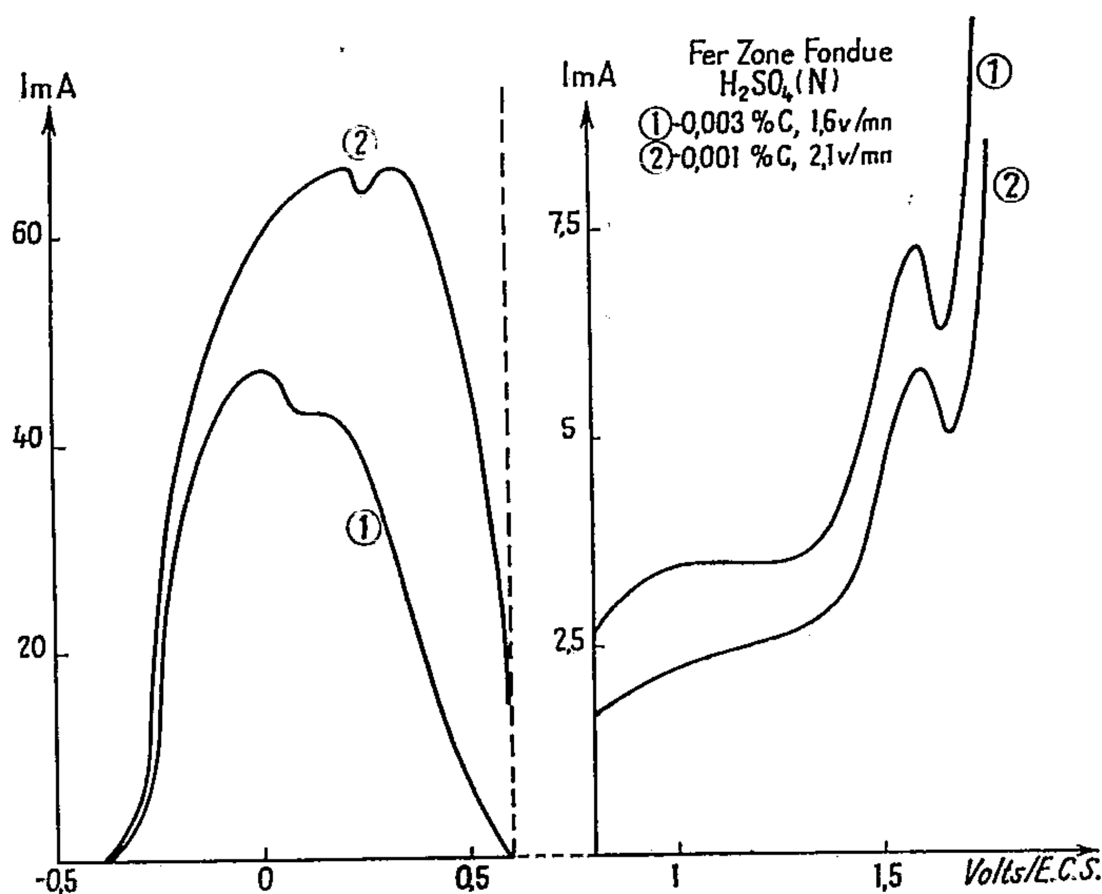


Fig. 2.

pour celui qui n'en contient que 0,001 %. Dans les deux cas sa disparition a lieu à une vitesse voisine de 3 V/mn. Le domaine d'existence de la passivité secondaire se réduit donc lorsque la teneur en carbone du fer diminue. Les courbes de la figure 2 correspondent à des vitesses de tracé pour lesquelles Δ est maximal. Les valeurs maximales de Δ sont : $\Delta = 0,9$ mA pour le fer à 0,003 % et $\Delta = 0,7$ mA pour le fer à 0,001 %. Ceci confirme la relation entre la passivité secondaire et la teneur en carbone du fer.

(*) Séance du 17 avril 1961.

([1]) I. Epelboin, M. Froment et Ph. Morel, *Corrosion et Anti-Corrosion*, 8, n° 11, 1960, p. 383.

([2]) M. Prazak, V. Prazak et V. L. Cihal, *Z. Elektroch.*, 62, 1958, p. 739.

([3]) M. Chaudron a mis à notre disposition le fer de zone fondue préparé dans son laboratoire.

([4]) B. Migaud, *Thèse*, Paris, 1960; *Rev. Mét.*, 57, n° 7, 1960, p. 125.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence des zones appauvries en chrome accompagnant la précipitation intergranulaire de carbure de chrome dans un acier inoxydable austénitique.* Note (*) de MM. **Jacques Voeltzel** et **Jean Plateau**, présentée par M. Paul Pascal.

La sensibilité à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables à 18 % de chrome et 8 % de nickel, qui apparaît par revenu entre 600 et 900°C, est souvent attribuée à l'existence, au voisinage des joints, d'une zone appauvrie en chrome, qui serait la conséquence de la précipitation intergranulaire de carbure de chrome. Il n'est pas possible, après le traitement thermique habituel, de mettre en évidence cet appauvrissement au moyen de la microsonde (1), (2), mais ce n'est pas surprenant s'il n'intéresse qu'une zone étroite : les précipités ne sont pas localisés exactement dans la surface du joint et certains d'entre eux interviennent dans le résultat fourni par la microsonde.

La précipitation de carbure de chrome entraînant une fragilité intergranulaire à froid, nous avons mis à profit cette propriété pour dissoudre, à partir d'une surface de rupture intergranulaire, des couches successives de métal et déterminer leurs teneurs en chrome et en fer.

L'alliage utilisé a été élaboré par fusion sous vide d'un acier inoxydable industriel et addition de chrome 51. Le métal ainsi obtenu contenait 18,2 % de chrome, 7,5 % de nickel et 0,1 % de carbone. Dans les solutions, le chrome a été dosé par l'intermédiaire d'un compteur à scintillation, et les teneurs en fer ont été déterminées par colorimétrie. Nous avons vérifié que les erreurs relatives sur les concentrations en chrome et en fer étaient inférieures à 2 %.

Nous avons dû, avant de parvenir à un résultat positif, essayer de nombreuses méthodes pour retenir seulement celles qui conduisaient à une dissolution régulière de la surface, sans piqûres ni attaque préférentielle aux joints des grains, et qui permettaient d'éliminer les carbures intergranulaires :

— attaque dans une solution alcoolique de brome à 10 %, les carbures étant conservés à la surface de l'échantillon par un film de carbone déposé sur la surface de rupture par évaporation sous vide;

— attaque électrolytique sous faible densité de courant (inférieure à 5 mA/cm²) soit dans une solution aqueuse d'acide oxalique à 5 %, soit dans une solution aqueuse de citrate de sodium à 15 %, contenant de plus 0,5 % de sulfocyanure de potassium. Dans ce cas, les carbures étaient éliminés par ultrafiltration de la liqueur obtenue; les pores des membranes filtrantes utilisées n'étaient pas supérieures à 30 mμ, dimension très inférieure à celle des précipités de carbure de chrome, qui ont été examinés par microscopie électronique;

— dissolution électrolytique dans un bain de polissage de Jacquet composé de 950 cm³ d'acide acétique pour 50 cm³ d'acide perchlorique

sous une tension à vide de 50 V. Dans ces conditions, il est probable que les carbures de chrome sont en partie dissous électrolytiquement, et en tous cas détachés du métal : nous avons vérifié par examen au microscope

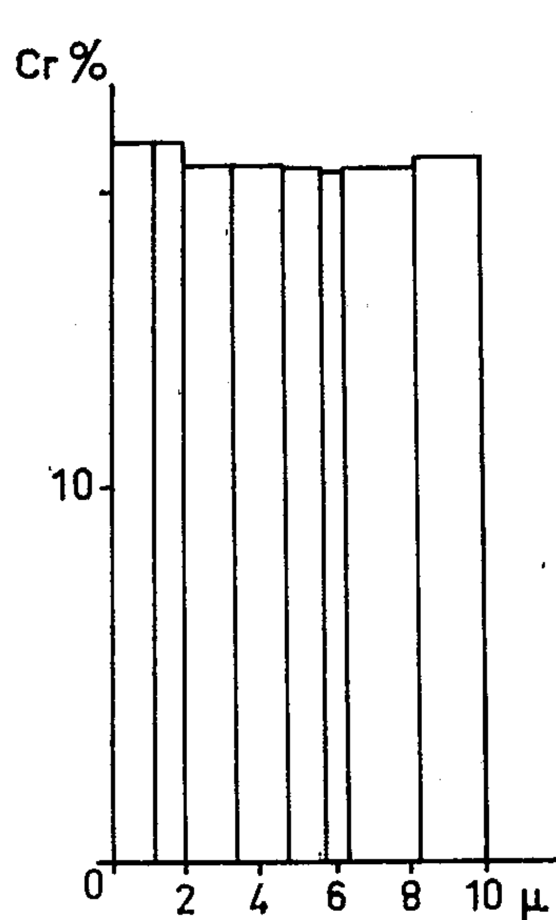


Fig. 1.

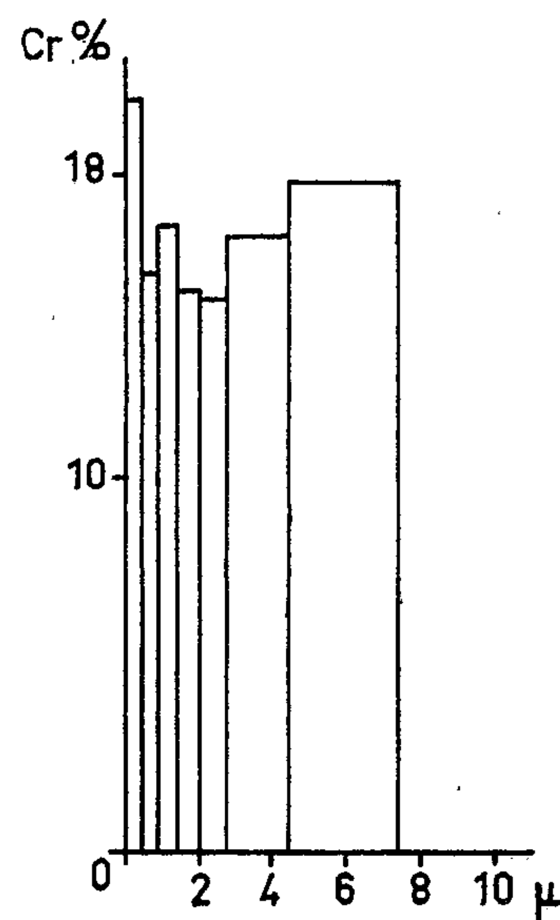


Fig. 2.

Fig. 1. — Après revenu de 3 h à 750°C.
Dissolution par polissage électrolytique.

Fig. 2. — Après revenu de 6 h à 750°C.
Dissolution par polissage électrolytique.

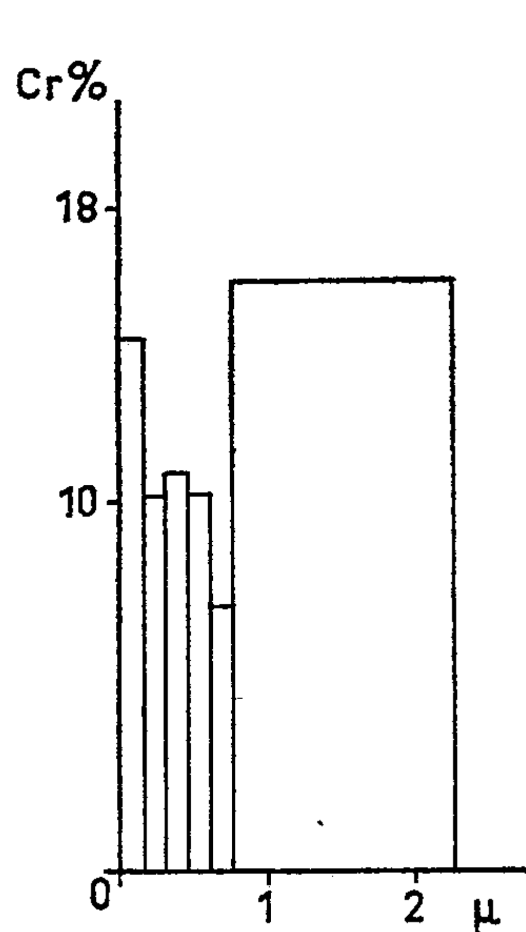


Fig. 3.

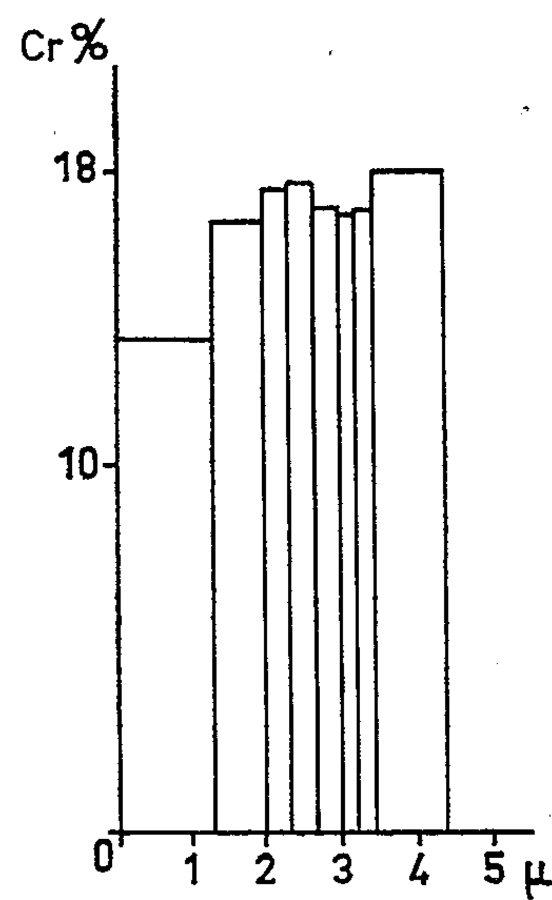


Fig. 4.

Fig. 3. — Après revenu de 8 h à 750°C.
Attaque dans une solution de brome alcoolique.

Fig. 4. — Après revenu de 8 h à 750°C.
Dissolution par polissage électrolytique.

électronique qu'il n'y a pratiquement plus de carbure sur la surface dès qu'il est passé une quantité de courant correspondant à la dissolution d'une épaisseur moyenne de métal égale à 0,1 μ. Il suffit donc d'éliminer la première liqueur obtenue.

Des essais effectués à partir de la surface polie électrolytiquement d'un échantillon hypertrempé ont permis de s'assurer de la validité des méthodes précédentes et de montrer que les mesures pouvaient porter sur des couches de métal ayant une épaisseur moyenne de 0,2 μ seulement.

Les figures 1 à 4 montrent quelques exemples des résultats obtenus. Les épaisseurs enlevées ont été évaluées à partir des quantités de fer et de chrome dans les solutions, sans tenir compte des variations concomitantes de la teneur en nickel ([3]). Une autre cause d'erreur, que nous avons également négligée, provient de l'inégalité des vitesses de dissolution sur les parties en relief et sur les parties en creux. L'aire totale des joints sur la surface de rupture a été estimée à partir d'une coupe micrographique. Sur les figures 2 et 3, la première mesure est probablement entachée d'une erreur due à la présence d'un excès de chrome dans la solution, provenant de quelques carbures non éliminés par la première attaque.

L'appauvrissement en chrome n'a pas été mis en évidence pour un revenu de 3 h à 750°C, mais il est nettement visible pour les durées de revenu de 6 et 8 h à cette même température. Dans ce dernier cas, qui correspond au maximum de sensibilité à la corrosion intergranulaire à 750°C, la teneur moyenne en chrome de la matrice, dans une zone qui s'étend jusqu'à environ 1 μ de la surface initiale des joints, serait voisine de 10 % (*fig.* 3).

(*) Séance du 17 avril 1961.

([1]) B. E. Hopkinson et K. G. Carroll, *Nature*, novembre 1959, p. 1979.

([2]) J. Philibert, Communication privée.

([3]) J. Philibert, C. Crussard, X. Wache et Mlle M. Gerber, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1289.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence de quelques aspects de la précipitation sur les dislocations.* Note (*) de M. **Isaac Behar**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de coulées d'alliages réfractaires a permis de mettre en évidence l'existence de dislocations dans les joints de macles dits cohérents, de confirmer expérimentalement la diffusion des interstitiels vers les zones en extension au voisinage des dislocations-coin et de noter l'influence du bore sur la germination des précipités au voisinage des dislocations.

L'étude a porté sur des alliages réfractaires élaborés sous vide et titrant :

	C.	Si.	Mn.	Ni.	Cr.	Ti.	Al.	B.
A............	0,07	0,01	0,16	76,25	19,33	2,36	1,25	0,018
B............	0,08	0,01	0,13	76,00	19,33	2,37	1,25	néant

Le traitement industriel consiste en un traitement d'adoucissement de 8 h à 1080° suivi d'un traitement de durcissement de 16 h à 710°C au cours duquel il se précipite un composé de nickelure d'aluminium et de titane Ni_3 (Al Ti).

Les échantillons hypertrempés puis vieillis à 710°C ont été polis puis attaqués électrolytiquement dans le bain A_2 du Disa Electropol (acide perchlorique, 78 ml; alcool éthylique, 700 ml; glycerol, 100 ml; eau, 120 ml). Le carbone est alors évaporé puis décollé dans une solution alcoolique de brome. Dans ces conditions on extrait sélectivement sur la réplique les précipités de carbures ou de carbures-borures de chrome. La distribution des précipités dans l'échantillon est conservée sur la réplique ([1]), ([2]); les précipités de nickelure d'aluminium et de titane ne sont pas extraits.

On voit dans la micrographie 1 des dislocations qui se trouvent sans ambiguïté dans le joint de macle cohérent. Ces dislocations, matérialisées par des précipités se trouvaient dans le joint de macle dit cohérent dans un plan perpendiculaire à la figure. Après extraction le réseau de précipités formé sur les dislocations s'est couché sur la réplique.

Certains auteurs avaient montré l'existence de dislocations sur les joints de macle non cohérents ([3]) et l'on pensait que les joints de macles cohérents ne contenaient pas de dislocations ([2]). Il nous semble que la micrographie 1 démontre l'existence de dislocations dans les joints de macles dits cohérents ([4]).

La micrographie 2 a été obtenue sur un échantillon de la coulée A (contenant du bore). On remarque que les précipités sont localisés d'un seul côté du faisceau de dislocations formé dans le joint de macle cohérent. (Les gros précipités noirs sont des précipités de carbures de chrome qui n'ont pas été mis en solution au cours du chauffage à haute température.)

A plus fort grossissement (micrographie 3), on constate que ces précipités

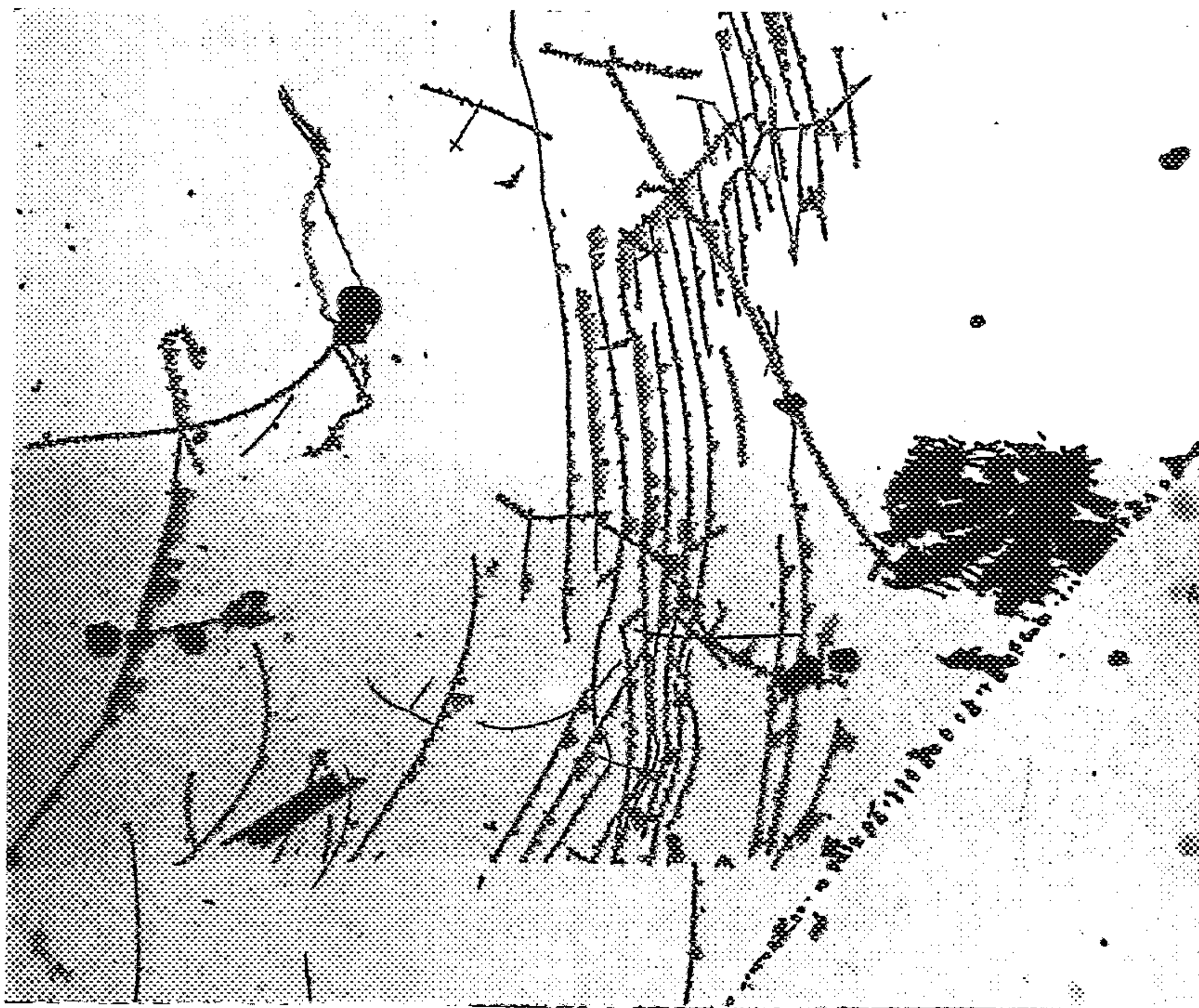
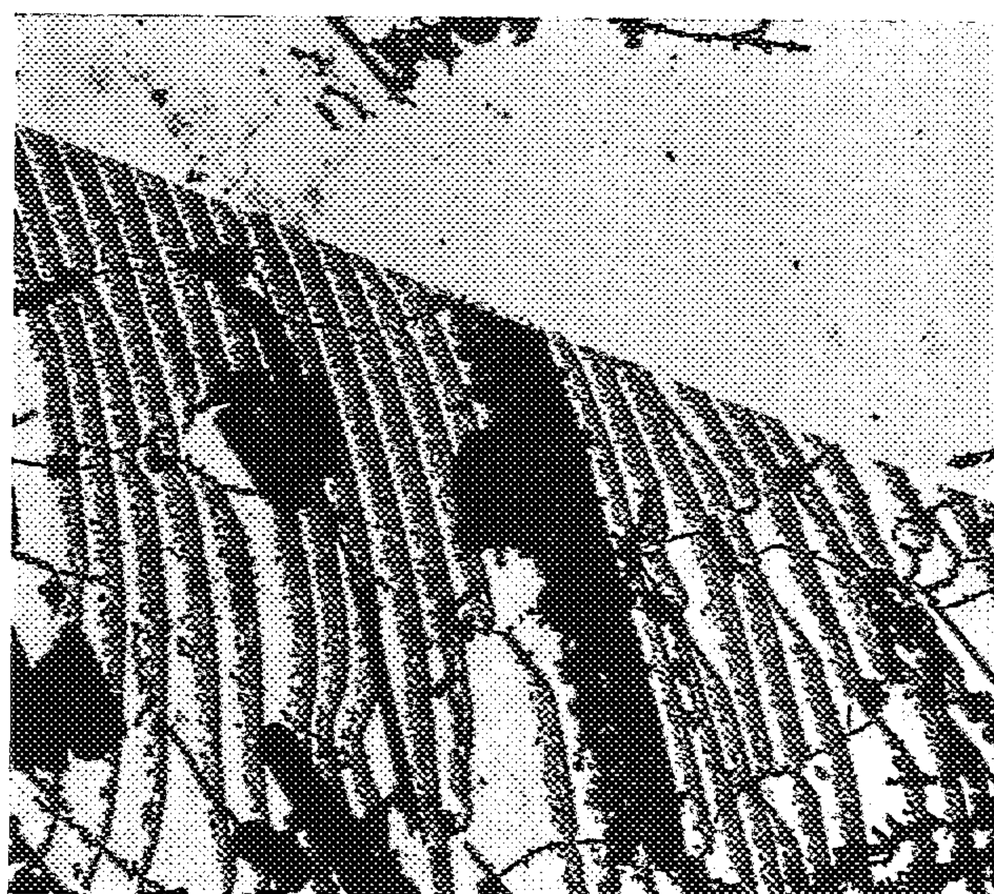


Fig. 1. — Précipités formés sur un réseau de dislocations et extraits d'un joint de macle cohérent (G × 3 700).



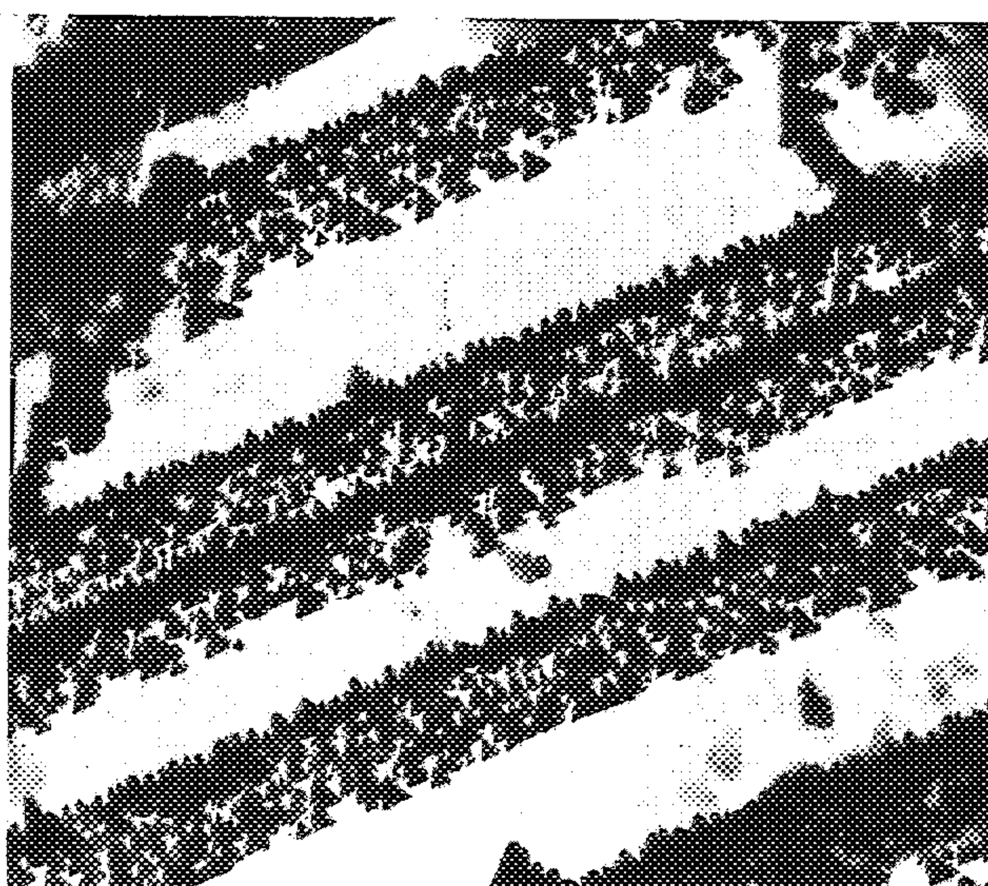


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 2. — Les précipités sont localisés d'un seul côté des dislocations (G × 5 700).
Fig. 3. — Précipités triangulaires au voisinage immédiat des dislocations (G × 48 000).



Fig. 4. — Précipités extraits d'une coulée ne contenant pas de bore (G × 4 300).

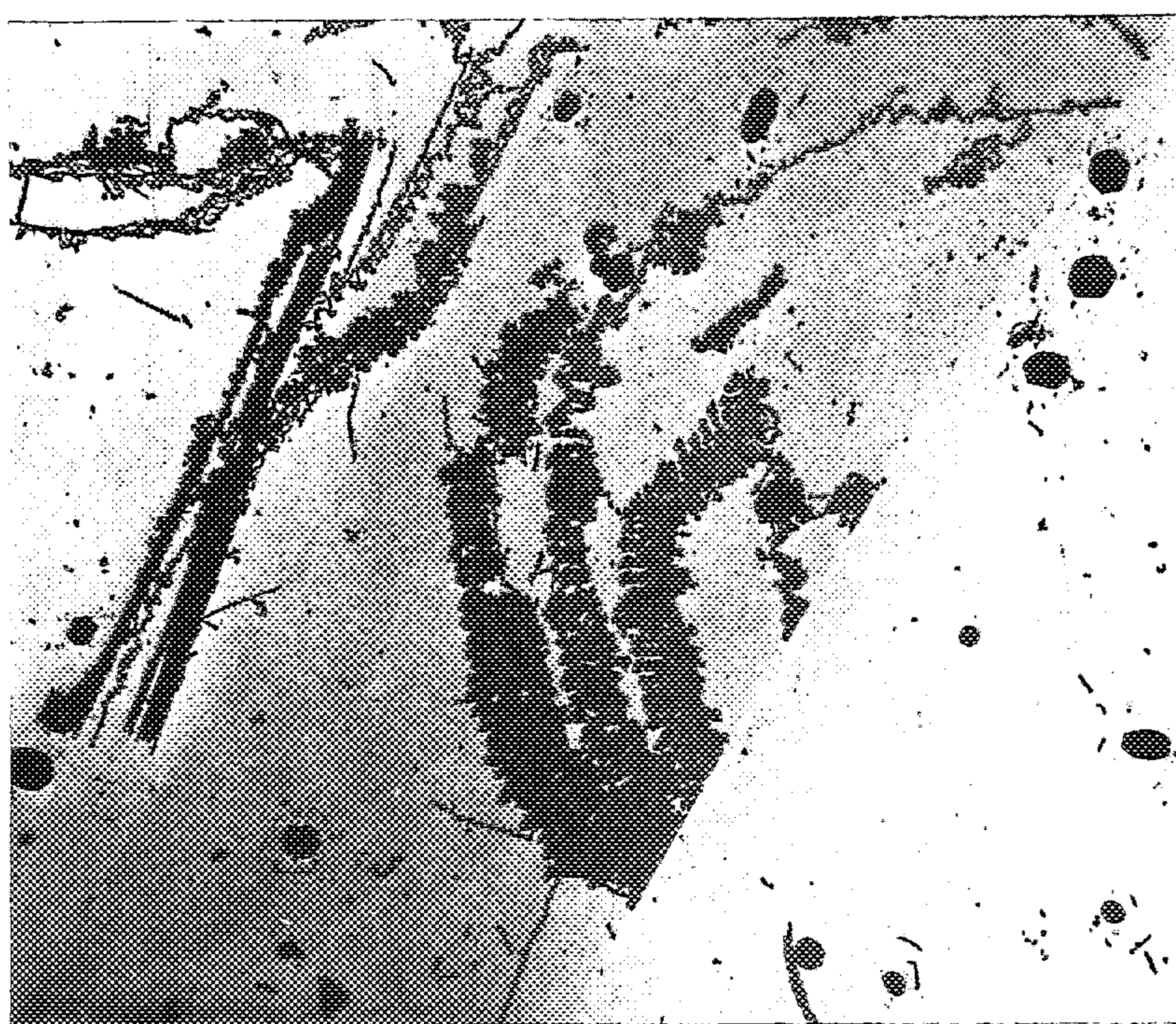


Fig. 5. — Autre aspect de la précipitation sur les joints de macles cohérents (G × 4 300).

formés au voisinage des dislocations ont une forme triangulaire qui implique une croissance épitaxique du précipité sur le plan (111) du joint de macle cohérent.

Cottrell et Bilby ([5]) ont imaginé que les atomes d'impureté en insertion sont attirés vers les régions en tension hydrostatique avoisinant les dislocations-coin et repoussés par les régions en compression. La localisation des précipités d'un seul côté des dislocations constituerait une preuve expérimentale de la diffusion des atomes interstitiels carbone et bore, vers les régions en tension hydrostatique.

Le bore semble avoir une influence sur l'aspect des précipités qui se forment autour des dislocations. La micrographie 4 a été obtenue sur un échantillon de la coulée B. Dans ce cas également les précipités sont localisés d'un seul côté des dislocations mais la densité des précipités est plus faible. L'influence du bore sur la densité des précipités qui se forment sur les dislocations pourrait s'interpréter en tenant compte du fait que les atomes de bore étant plus gros que les atomes de carbone, l'interaction bore-dislocation doit être plus grande que l'interaction carbone-dislocation; il en résulterait que la concentration en interstitiels au voisinage des dislocations serait plus grande dans le cas des coulées contenant du bore.

Signalons enfin que les précipités qui se forment dans les joints de macles dessinent parfois des figures très tourmentées; la micrographie 5 est un exemple de ce type de précipitation.

En résumé nous avons mis en évidence :

1° l'existence de dislocations dans les joints de macles dits cohérents;

2° la localisation des précipités d'un seul côté des dislocations confirmant ainsi la diffusion des interstitiels vers les régions en tension hydrostatique au voisinage des dislocations-coin;

3° l'influence du bore sur la germination des carbures-borures de chrome sur les dislocations.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) G. Henry, J. Plateau et J. Philibert, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2753.

(2) Hatwell et Berghezan, *Precipitation process in steels*, Special Report n° 64, Iron and Steel Institute.

(3) E. Votava, A. Berghezan et R. H. Gillette, *Naturwissenschaften*, 13, 1957, p. 372.

(4) Dans une Communication privée, Hatwell nous a indiqué avoir observé des dislocations dans les joints de macles dits cohérents dans le cas d'aciers inoxydables du type 18/8.

(5) Cottrel et Bilby, *Proc. Phys. Soc.*, Londres, A 62, 1949, p. 49-62.

(*Service des Recherches des Aciéries d'Imphy.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Possibilités d'augmentation de la ductilité par écrouissage.* Note (*) de MM. **Jean Hérenguel**, **Donald Whitwham** et **Pierre Priester**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'évolution anormale des propriétés de résistance et de dureté du zinc et de ses alliages sous l'action de la déformation à la température ordinaire est connue depuis longtemps, l'un de nous l'a précisé pour des alliages faiblement alliés ([1]). Après une période courte d'évolution classique (R kg/mm² et HB augmentent, A % diminue), on constate un *adoucissement*, de plus en plus marqué à mesure de la réduction de section. Une deuxième anomalie est observée au chauffage de ce métal déformé :

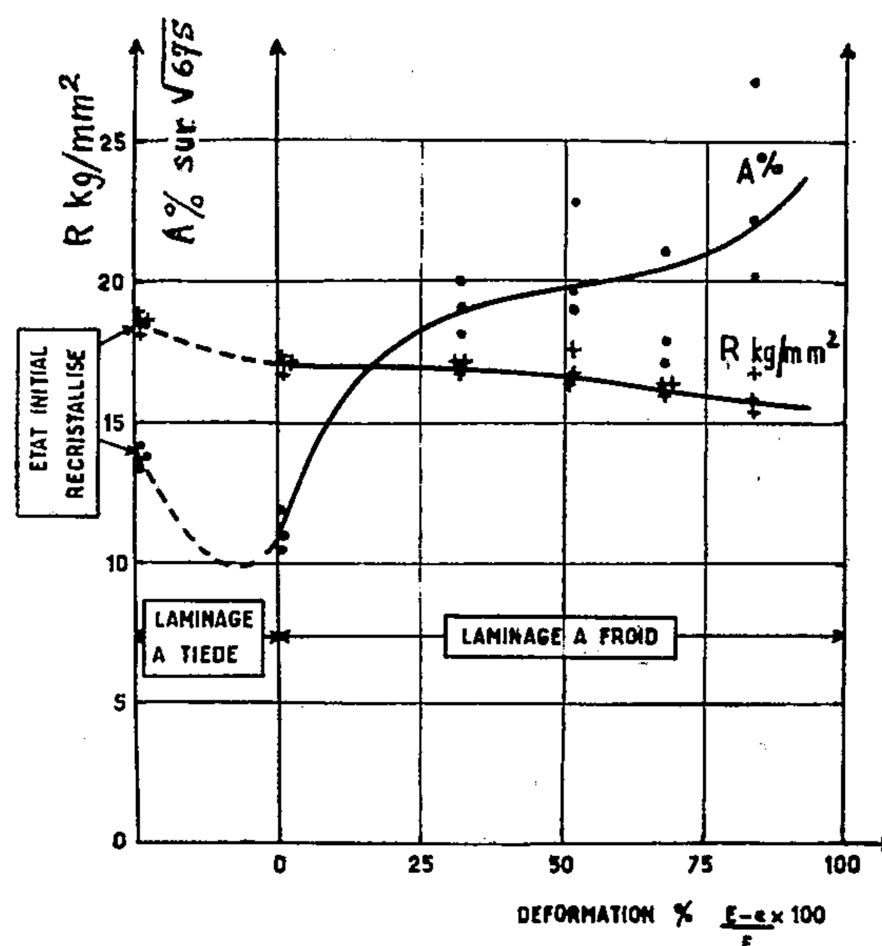


Fig. 1. — Évolution des propriétés mécaniques en long (R kg/mm² et A %) en fonction de la réduction par laminage à froid.
(*Nota* : L'ébauche pour cet essai a été obtenue par laminage à tiède à partir de l'état recristallisé.)

on assiste à un *durcissement progressif* (avec le temps et la température), qui rétablit finalement les propriétés de l'état recristallisé. Les effets de la déformation et des chauffages de « recuit » sont donc, avec ce métal hexagonal, inverses de ceux qui sont devenus traditionnels pour les métaux cubiques.

Pour certains alliages de magnésium, des observations tout à fait analogues ont été faites beaucoup plus récemment par J. C. Mc Donald ([2]) et S. L. Couling et ses collaborateurs ([3]), laissant prévoir qu'il pourrait s'agir d'un mécanisme particulier aux réseaux hexagonaux. Diverses explications ont été avancées pour interpréter ce nouveau type d'écrouissage;

l'anisotropie résultant de l'orientation préférentielle imposée par la déformation a été évoquée pour le zinc. Dans le cas du magnésium, un autre facteur doit être considéré, l'influence de la dimension du grain sur les propriétés mécaniques de l'agrégat polycristallin (sans orientation préférentielle). L'un de nous a en effet montré, dès 1936 [4], que l'allongement à la rupture croissait en même temps que l'augmentation de la surface intergranulaire, par diminution du diamètre du grain. Il faut bien noter que cette évolution est également inverse de celle qu'on observe avec les métaux cubiques.

Cet ensemble de faits conduit à une interprétation qui ne fait plus intervenir la seule orientation préférentielle. Pour le système hexagonal, le réseau perturbé (par déformation ou toute autre cause) est plus ductile que celui d'un agrégat polycristallin en ordre et sans orientation préférentielle, ou d'un monocristal sollicité dans une direction défavorable. Contrairement au cas des métaux cubiques, le désordre créé dans le réseau et le morcellement des grains augmentent la ductilité; le perfectionnement et le grossissement des cellules la réduisent.

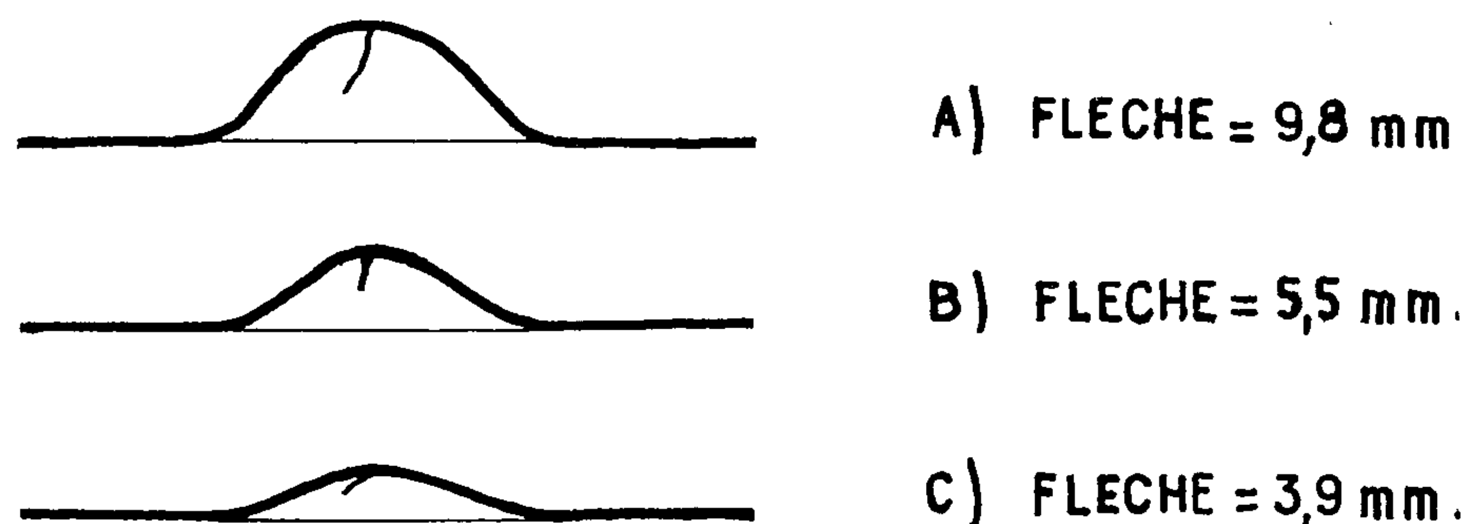


Fig. 2. — Flèches d'emboutissage (essai Persoz) obtenues sur la tôle laminée de 6 à 1 mm :
a. État écroui;
b. Après recuit 1 h à 200° C;
c. Après recuit 1 h à 400° C.

S. L. Couling et ses collaborateurs (*loc. cit.*) ont attribué l'accroissement de la ductilité à la création de bandes de cisaillement macrographique, également observées à l'écrouissage du laiton [5]. Pour ce dernier, ces bandes n'apparaissent que pour des déformations sévères et ne font que ralentir le durcissement classique donné par la déformation, sans inverser l'évolution comme dans le cas du magnésium.

En définitive, il apparaîtrait que l'écrouissage produit deux effets de compétition :

— un durcissement (augmentation de R et HB, diminution de A %) par création d'arrangements de défauts dans le réseau;

— une évolution vers l'état amorphe, qui peut être visqueux ou rigide suivant la température.

Suivant les métaux, leur réseau, l'importance de la déformation et la

température, les deux mécanismes se succèdent plus ou moins rapidement, ou coexistent plus ou moins longuement.

Nous avons repris des études de déformation sur l'alliage Mg + 0,6 % Zr, pour préciser les conditions et les mécanismes de l'obtention du matériau « écroui ductile » et ses propriétés.

A partir de l'état recristallisé à grain fin, c'est par laminage tiède que l'évolution vers l'état ductile paraît le plus confortable et rapide. En réduisant par laminage l'épaisseur de 15 à 6 mm (vitesse de laminage : 45 m/mn, passes de 8 à 15 %) entre 320 et 120°C, on peut ensuite reprendre le laminage à une température encore plus basse, 50°C par exemple, par passes unitaires et à une vitesse sous contrôle.

La figure 1 montre l'évolution des propriétés mécaniques en long, en traction (R kg/mm², A % sur $\sqrt{67\,S}$), en fonction de la réduction à 50°C et à partir de 6 mm. Par ailleurs, nous avons pu constater que l'anisotropie à l'état écroui est faible dans le plan de laminage après l'opération à tiède et n'évolue pas ensuite par séjour à la température ordinaire. La vitesse de traction (2 mm à 200 mm/mn, pour une section d'éprouvette de 5 mm) a une importance assez grande sur la valeur de R et A % du métal écroui ductile (comme pour le zinc) alors que son influence est faible, à l'état recristallisé.

Des essais d'emboutissage (Persoz) à l'épaisseur de 1 mm ont confirmé le caractère ductile de l'état écroui, par rapport à l'état recristallisé : la flèche était de 10 mm contre 4 mm (*fig.* 2). La vitesse de déformation a encore une très grande influence, comme pour la traction, ceci montre encore l'importance du fluage pour la partie « amorphe » de la structure.

Les mêmes observations peuvent être faites avec les mêmes alliages pour d'autres modes de déformation; par étirage et tréfilage progressifs à la température ordinaire, on peut obtenir du fil qui, au diamètre de 2 mm, a un allongement de rupture (mesuré sur 100 mm) de 50 % pour une vitesse de traction de 10 mm/mn et même 135 % pour une vitesse de 2 mm/mn.

Il reste à étudier de façon approfondie et aux diverses échelles l'évolution de la structure, par micrographie et aux rayons X; nous poursuivons ces études dont l'intérêt est évident autant sur le plan pratique que théorique.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) J. Hérenguel, *Métaux et Corrosion*, 17, n° 208, décembre 1942, p. 215-220.

(2) J. C. Mc Donald, *Trans. A. I. M. E.*, 212, n° 1, février 1958, p. 45.

(3) S. L. Couling, J. F. Pashak et L. Sturkey, *Trans. Amer. Soc. Met.*, 51, 1959, p. 94.

(4) J. Hérenguel, *Sublimation et distillation du magnésium et du calcium* [*Thèse*, Lille, 1936 (*Publ. Scient. Techn. Min. Air*, n° 93)].

(5) D. Whitwham, Mme R. Leguet et J. Hérenguel, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 57, n° 11, novembre 1960, p. 809-828.

(*Centre de Recherches d'Antony, Tréfileries et Laminoirs du Havre.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Transformation bainitique d'acier au carbone-silicium.* Note (*) de MM. **Jean Deliry**, **Michel Wintenberger** et **Jacques Pomey**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans la transformation bainitique isotherme d'acier à 2 % de silicium les plaquettes ferritiques se développent au contact d'une austénite enrichie en carbone. La ferrite sursaturée en carbone rejette spontanément du carbure ε. La quantité de carbure ε que contient la bainite montre que la sursaturation initiale de la phase α croît quand la température diminue; elle tend vers la teneur globale en carbone de l'acier au point M_S.

Nous avons poursuivi nos études ([1]) sur le mécanisme de la décomposition bainitique isotherme de l'austénite dans des aciers au carbone contenant environ 2 % de silicium.

Nous arrivons au processus suivant. Dans une première étape, sous l'effet des fluctuations de la teneur en carbone et de l'agitation thermique, des germes de bainite peuvent apparaître dans des régions appauvries en carbone selon un mécanisme voisin de celui de la formation de la martensite ([2]). Les germes croissent ensuite aux dépens de l'austénite en repoussant partiellement, dans l'interface de réaction, le carbone dont la concentration dans l'austénite augmente. Comme nous le précisons dans ce travail, la ferrite qui se forme est sursaturée en carbone. Ce mécanisme de transformation se trouve limité lorsque la concentration en carbone de l'austénite atteint une certaine valeur de l'ordre de 1,6 à 1,8 % de carbone ([1]). Dans une seconde étape un nouveau carbure déjà signalé ([1]) précipite à partir de cette austénite sursaturée alors que simultanément la bainite reprend son développement de telle sorte que dans toute cette seconde étape la concentration en carbone de l'austénite semble rester constante. Dans la ferrite bainitique, initialement sursaturée en carbone, du carbure ε est rejeté rapidement étant donné la température de réaction ([3]). En effet, si à la fin de la première étape l'échantillon est refroidi, on obtient par extraction électrolytique uniquement du carbure ε reconnaissable par diffraction X.

D'après le mécanisme proposé, nous pouvons déterminer la sursaturation moyenne en carbone de la phase α au cours de sa formation. Pour cela nous avons évalué, après transformation complète, la quantité de carbure ε en la rapportant au poids de la ferrite; à cet effet, on soustrait du poids de l'échantillon celui du nouveau carbure formé dans l'austénite. Nous avons déterminé cette quantité de carbure ε par la mesure de l'amplitude de la contraction dilatométrique qui accompagne la décomposition de ce carbure. L'état obtenu par trempe martensitique et revenu où tout le carbone est sous forme de carbure ε sert à l'étalonnage. Nous avons alors vérifié sur plusieurs aciers à 2 % de silicium et à teneurs échelonnées en carbone que la contraction dilatométrique est bien proportionnelle à

la concentration en carbone. Pour nos aciers, cette méthode est valable jusqu'à 350° C. En effet, au-dessus de cette température, bien que le silicium stabilise le carbure ε ([4]), celui-ci n'est pas entièrement conservé. Quant au nouveau carbure, sa présence n'introduit pas d'erreur puisqu'il se décompose avec contraction seulement au-dessus de 500° C. Lorsque presque tout le carbone est sous forme de nouveau carbure (transformation bainitique à 400° C), cette contraction est cinq fois plus faible que dans le cas du carbure ε.

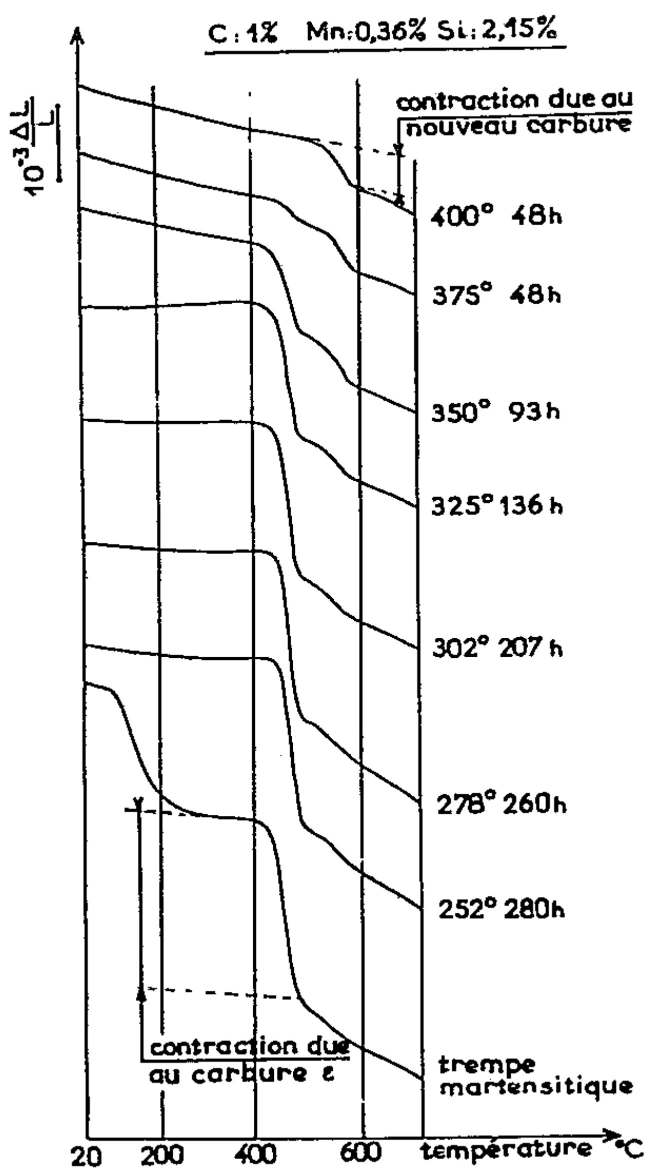


Fig. 1.

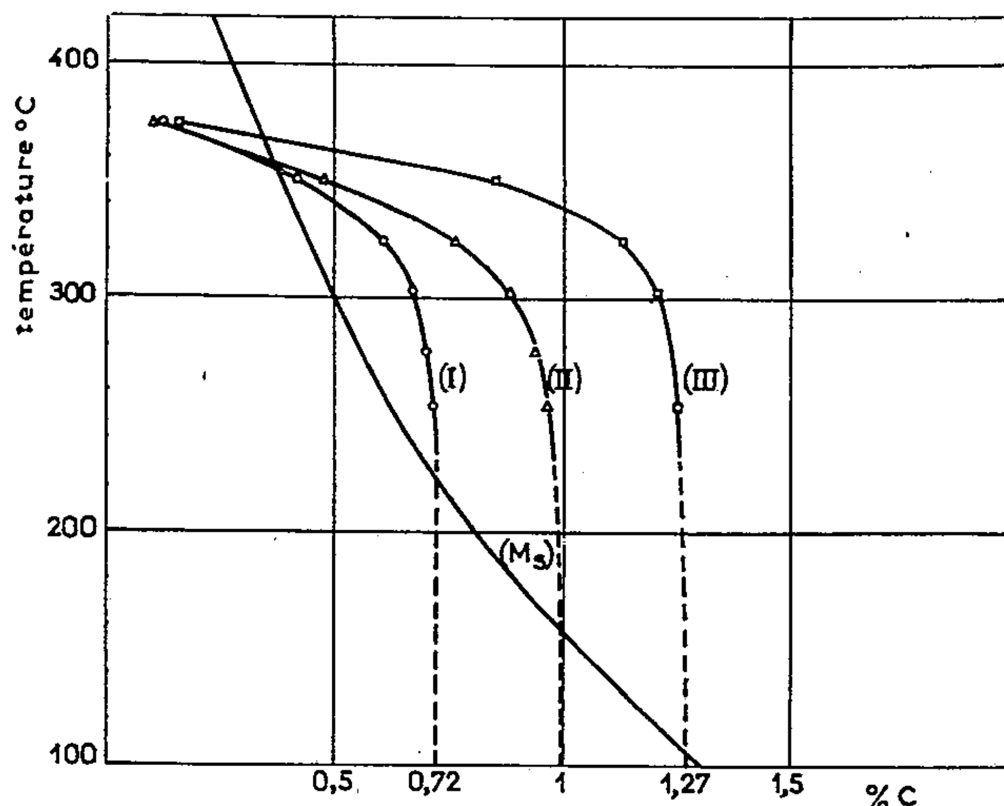


Fig. 2.

Fig. 1. — Acier à 1 % de carbone ayant subi la décomposition bainitique isotherme totale de l'austénite aux températures indiquées ou, à titre de référence la trempe martensitique, puis refroidi. Courbe dilatométrique différentielle au chauffage. On note successivement les contractions dues à la décomposition du carbure ε puis du nouveau carbure.

Fig. 2. — Courbes de sursaturation moyenne de la ferrite en pour-cent de carbone pour des transformations bainitiques isothermes totales à différentes températures. (I) Acier à 0,72 % de carbone; (II) Acier à 1,00 % de carbone. (III) Acier à 1,27 % de carbone. La courbe des points M_S en fonction de la teneur en carbone d'aciers à 2 % de silicium est figurée.

Les expériences ont surtout porté sur trois aciers à 0,72, 1,00 et 1,27 % de carbone. Pour des teneurs supérieures en carbone, la transformation bainitique n'est pas assez complète pour appliquer la méthode.

A titre d'exemple, la figure 1 reproduit les cycles de dilatométrie différentielle relatifs à l'acier à 1 % de carbone transformé à différentes températures.

A partir des résultats dilatométriques nous avons porté sur la figure 2 les concentrations en carbone que la ferrite contient sous forme de carbures ε pour plusieurs températures de transformation bainitique isotherme totale. Ces valeurs représentent la sursaturation moyenne du carbone qu'aurait eu la phase ferritique à la fin de son développement s'il n'y avait pas eu la précipitation du carbure ε. Les points relatifs aux trois aciers donnent les courbes (I)-(II)-(III). Vers 375° C, comme nous l'avons déjà indiqué, l'interprétation des résultats est limitée par la décomposition du carbure ε. A une température donnée, la sursaturation moyenne varie comme la concentration en carbone de l'acier; d'autre part, elle augmente quand la température de décomposition bainitique s'abaisse pour devenir égale à celle de la teneur globale en carbone à une température au moins égale à celle de M_S.

Nous pensons avoir ainsi montré la continuité entre la transformation bainitique inférieure et la transformation martensitique.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) J. Pomey, J. Deliry, M. Wintenberger, R. Lafont, P. Lesage et A. Diament, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1507.

(2) C. Zener, *Trans. A. I. M. M. E.*, 167, 1946, p. 513 et 550.

(3) J. Pomey, *Rev. Métall.*, 55, 1958, p. 627 et 725.

(4) M. Wintenberger, J. Pomey, P. Lesage et A. Diament, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1220.

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Sur l'enrichissement des minerais siliceux lorrains par traitement chimique.* Note (*) de MM. **Eugène Herzog** et **Laszlo Bäcker**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une grande partie des minerais siliceux lorrains ne peuvent pas être enrichis par les procédés physiques tels le grillage magnétisant, la séparation à haute intensité à sec, la flottation, la gravimétrie, etc. En effet, la fraction des oxydes de fer liée dans les silicates complexes, chlorites, malgré une réduction magnétisante, ne peut pas être séparée, si bien que près d'un tiers du fer demeure dans les stériles. Nous avons cherché à séparer les oxydes de fer par voie chimique. L'origine sédimentaire de la minette nous a incités à dissoudre les silicates complexes, plus facilement solubles que la quartzite par la soude caustique, concentrée entre 30 et 50 % à la température d'ébullition 125-135°C environ.

En opérant avec 5 parties d'une solution de NaOH à 40 % pour 1 partie de minerai de Saizerais broyé à 2 mm, nous avons obtenu au bout de 20 à 30 mn et après lavage à la soude chaude et à l'eau :

1° un produit solide, renfermant au moins 97 % du fer total, la chaux et la magnésie;

une faible fraction du phosphore (10 à 20 % du total);

une fraction de la silice, de l'ordre de 50 à 20 % des teneurs initiales;

2° une solution renfermant 50 à 80 % de la silice, toute l'alumine, 80 % du phosphore et 2 à 3 % du fer contenu dans les minerais bruts.

Tableau I.

Composition chimique des minerais bruts et traités.

A. — *Minerais calcaires.*

	Fe.	SiO_2.	CaO.	P_2O_5.	Al_2O_3.	MgO.	Mn.	S.	Perte à 450°C.
Minerai brut (%).	31,56	12,55	13,35	1,35	2,75	1,82	0,30	0,16	8,52
» traité (%).	39,0-43,0	2,0-7,0	13,0-18,0	0,25-0,35	0,0-1,0	1,5-2,0	0,30-0,40	0,015-0,020	5,0-10,0
» » sec (450°C)........	43,0-48,0	2,2-7,8	14,5-20,0	0,30-0,40	0-1,1	1,6-2,2	0,30-0,45	0,015-0,020	

B. *Minerais siliceux.*

	Fe.	SiO_2.	CaO.	P_2O_5.	Al_2O_3.	MgO.	Mn.	S.	Perte à 450°C.
Minerai brut (%).	30,8	20,99	4,04	1,22	4,66	2,14	0,39	0,40	17,11
» traité (%).	38,4-45,0	5,0-13,0	4,5-5,8	0,25-0,35	0,0-1,0	2,0-3,0	0,4-0,5	0,015-0,025	5,5-15,0
» » sec (450°C)	42,0-50,0	5,5-14,5	5,0-6,5	0,25-0,35	0,0-1,1	2,2-3,3	0,45-0,55	0,015-0,025	

La solution peut être utilisée plusieurs fois, jusqu'à ce qu'elle renferme environ 10 à 15 % de SiO_2. Ensuite elle peut être régénérée par une addition de chaux qui fait précipiter le phosphate, une partie de la silice

et de l'alumine; il en résulte un produit de la composition suivante : SiO_2, 30-35 %; P_2O_5, 3-4 %; Al_2O_3, 10-15 %; Fe, 1-2 %; CaO, 45-55 %.

La durée de l'attaque est de 35 mn avec NaOH 40 % à 125-135°C et de 20 mn avec NaOH 50 % à 130-140°C.

Une peptisation préalable, par imprégnation du minerai avec la solution de NaOH, permet encore de réduire la durée de la solubilisation à la température d'ébullition; le gain de temps étant d'environ 25 à 30 %.

La pyrite présente dans le minerai (0,3 % S) a été décomposée de sorte que la teneur en soufre dans le produit traité n'était que de 0,02 %. Dans le tableau I nous donnons des exemples, relatifs à deux échantillons de minerai l'un (A) avec 12 % et l'autre (B) avec 21 % de SiO_2, provenant de la mine de Saizerais, l'élimination de SiO^2 étant de 60-80 % dans le premier cas, de 50-70 % dans le second. La dispersion des résultats est conditionnée par les manipulations supplémentaires (lavage, centrifugation, etc.). L'indice de basicité du prélèvement A a donc été augmenté de 1 à 2,5 et celui du prélèvement B de 0,2 à 0,6.

TABLEAU II.

COMPOSITION CHIMIQUE DES PHASES APRÈS SÉPARATION MAGNÉTIQUE (SUSPENDUES A L'ALCOOL).

	Nature.	%.	% en fer Total.	Ferrique.	Ferreux.	% SiO_2.
Minerai brut	Magnétique	0,0	–	–	–	
	Amagnétique	100,0	30,8	22,9	7,9	20,99
Résidu traité représentant 70 % du minerai brut	Magnétique	75,0	45,6	38,4	7,8	5,30
	Amagnétique	25,0	35,0	27,8	7,2	24,00

Le produit enrichi peut être aggloméré soit par frittage, soit par compression et réduction partielle, son titre en fer varie alors de 45 à 50 % (à sec). Ce produit donnerait par tonne de fonte, seulement 450 à 550 kg de laitier (contre 1 000 kg par tonne fonte pour le minerai non traité). L'action de la soude se traduit non seulement par la dissolution de P_2O_5, Al_2O_3, SiO_2, mais encore par la transformation d'une partie des oxydes de fer non magnétiques en oxydes magnétiques (tableau I). (La fraction de fer soluble dans la solution se trouverait sous forme de ferrite.)

Par ailleurs nous avons observé que la présence des traces de calcium et de silicates, favorise la transformation des oxydes amagnétiques en oxydes magnétiques. Nous nous proposons d'étudier la formation de ces oxydes, que nous supposons être des produits de l'hydrolyse du ferrite de sodium. On sait, en effet, que l'hydrolyse de ce ferrite conduit à l'hydrate de Van Bemmelen qui, par déshydratation donne naissance à l'oxyde ferromagnétique Fe_2O_3 stabilisé (1).

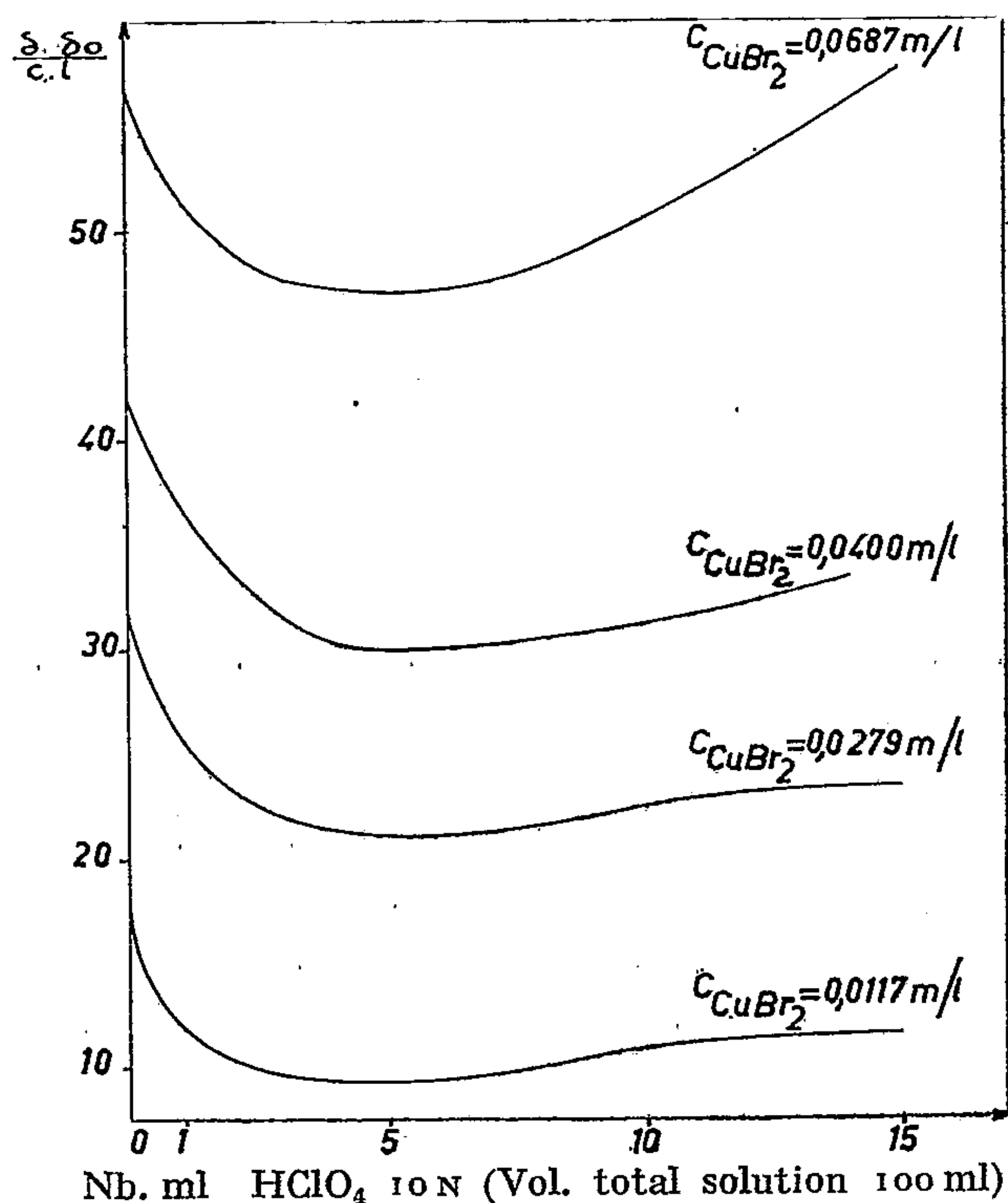
(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) R. COLLONGUES et J. THÉRY, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 1141.

(Centre de Recherches des Aciéries de Pompey.)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Étude de l'ionisation du bromure cuivrique en solution aqueuse.* Note (*) de Mmes **Ginette Watelle-Marion** et **Denise Keita-Garreau**, présentée par M. Louis Hackspill.

Diverses études spectrophotométriques de la dissociation de $CuBr_2$ en solution aqueuse sont signalées dans la littérature scientifique (1), (2), (3). Ces travaux furent effectués en ajoutant un acide fort et un perchlorate alcalin à la solution saline, dans le but de maintenir constante la force ionique et de faire regresser le phénomène d'hydrolyse. Le manque d'accord des résultats obtenus nous a incitées à reprendre ce travail en déterminant préalablement l'influence de la quantité d'acide ajouté sur l'absorption de la solution.



Nb. ml $HClO_4$ 10 N (Vol. total solution 100 ml)

$\delta - \delta_0$, densité optique de $CuBr_2$;
c, concentration de $CuBr_2$ en molécules par litre;
l, épaisseur traversée en centimètres.

Les solutions aqueuses de $CuBr_2$ de concentration 6.10^{-3} à 0,3 mol/l sont étudiées à la longueur d'onde du maximum de la bande d'absorption du complexe ($\lambda = 281,5\ m\mu$). Les courbes de la figure montrent une variation de la valeur du coefficient d'extinction molaire en fonction du nombre de centimètres cubes de $HClO_4$ 10 N ajouté. Ces courbes sont caractérisées par la présence d'un étroit palier dû à la régression maximale

de l'hydrolyse. Or aucun des travaux précédemment cités n'a été effectué en présence d'une quantité d'acide correspondant à ce minimum d'absorption. En conséquence, pour demeurer sur le palier ainsi déterminé, nous avons repris cette étude en opérant, par addition convenable de $HClO_4$, à une force ionique constante et égale à 0,6.

Les courbes de densité optique $\delta - \delta_0 = f(\lambda)$, correspondant à une concentration donnée en Cu^{++} et à diverses concentrations en Br^- ou réciproquement, étant des courbes affines, on peut conclure à la présence d'un seul complexe en solution.

L'application de la méthode des « variations continues » ([4]) et de celle du « logarithme limite » ([5]), ([6]) confirme ce résultat et permet d'attribuer à ce complexe la formule $Cu\,Br^+$.

La valeur de la constante apparente de l'équilibre

$$K_D = \frac{(Cu^{++})\,(Br^-)}{(Cu\,Br^+)}$$

fut déterminée par l'application, en plus des procédés spectrophotométriques cités, de la méthode des « solutions correspondantes » ([7]) et de celle des « solutions simultanées » ([8]). Dans tous les cas le complexe est reconstitué en mélangeant une solution de bromure alcalin à une solution, soit de nitrate soit de perchlorate cuivrique.

La valeur moyenne de K_D trouvée par la méthode des « variations continues » est $0,21 \pm 0,06$.

La méthode du « logarithme limite » conduit à un résultat sensiblement identique. Désignons par A et B les deux ions entrant dans la formation du complexe étudié. En considérant $(B)_t \gg (A)_t$ ([9]) on peut écrire

$$\log(\delta - \delta_0) = \log(A)_t + \log\frac{(B)_t\,\varepsilon}{K_D + (B)_t}.$$

Les valeurs de ε, coefficient d'extinction du complexe, et de K_D sont déterminées à l'aide de deux séries de mesures (tableau I)

TABLEAU I.

$\log(\delta - \delta_0) = f(Cu^{++})_t$.

$\log(\delta-\delta_0)$.	$(Cu^{++})_t$.	$(Br^-)_t$.	ε.	K_D.
−1,000 00	0,056 6	0,006	75,9	0,18
−0,869 67		0,008		
−1,154 90	0,035 37	0,006	76,1	0,22
−1,045 76		0,008		
−1,537 60	0,014 15	0,006	74,3	0,23
−1,397 94		0,008		

$\log(\delta - \delta_0) = f(Br^-)_t$.

$\log(\delta-\delta_0)_t$.	$(Br^-)_t$.	$(Cu^{++})_t$.	ε.	K_D.
−0,958 61	0,05	0,007 07	76,2	0,25
−0,806 37		0,010 00		
−1,154 90	0,03	0,007 07	76,2	0,19
−1,000 00		0,010 00		

Les « solutions correspondantes » définies par Bjerrum et déterminées graphiquement à l'aide de courbes expérimentales $(\delta - \delta_0)/(A)_t = f(B)_t$ conduisent aux valeurs de K_D groupées dans le tableau II.

TABLEAU II.

$\frac{\delta-\delta_0}{(Cu^{++})_t} = f(Br^-)_t$					$\frac{\delta-\delta_0}{(Br^-)_t} = f(Cu^{++})_t$				
$(Br^-)_1$.	$(Cu^{++})_1$.	$(Br^-)_2$.	$(Cu^{++})_2$.	K_D.	$(Br^-)_1$.	$(Cu^{++})_1$.	$(Br^-)_2$.	$(Cu^{++})_2$.	K_D.
0,010 12	0,014 15	0,010 9	0,035 37	0,25	0,01	0,008 35	0,03	0,009 00	0,24
0,010 90	0,035 37	0,011 9	0,056 60	0,19	0,01	0,005 50	0,05	0,065 25	0,20
0,006 9	0,014 15	0,085	0,056 60	0,16	0,01	0,008 35	0,05	0,009 47	0,28
					0,01	0,006 90	0,05	0,008 00	0,22
					0,01	0,006 90	0,03	0,007 50	0,21
					0,03	0,007 50	0,05	0,008 00	0,26

Les courbes expérimentales $\delta - \delta_0 = f(A)_t$ permettent de déterminer les teneurs en $(B)_t$ de deux « solutions simultanées ». Soient $(B)_1$ et $(B)_2$ les concentrations de ces solutions de densités optiques δ_1 et δ_2. En se limitant aux concentrations $(B)_t \gg (A)_t$ on calcule en fonction de ces données la constante de dissociation du complexe dont les valeurs figurent dans le tableau III.

TABLEAU III.

$\delta - \delta_0 = f(Br)_t$.

$(Br^-)_t$.	$(Cu^{++})_1$.	$(Cu^{++})_2$.	δ_1.	δ_2.	K_D.
0,006	0,056 6	0,014 15	0,100	0,029	0,25
0,008	0,056 6	0,014 15	0,135	0,040	0,21
0,006	0,056 6	0,035 37	0,100	0,070	0,14
0,008	0,056 6	0,035 37	0,135	0,090	0,28
0,008	0,035 37	0,014 15	0,090	0,040	0,17

Les résultats obtenus permettent donc de constater que les différentes méthodes spectrophotométriques utilisées conduisent à des résultats très comparables lorsque la concentration en acide fort des solutions étudiées a été convenablement choisie.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) R. NÄSÄNEN, *Acta Chem. scand.*, 4, 1950, p. 140 et 816.
(2) P. FARRINGTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 966.
(3) KRUH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4865.
(4) P. JOB, *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113-203.
(5) H. E. BENT et CL. FRENCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 568.
(6) Mme BADOZ-LAMBLING, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 1195.
(7) J. BJERRUM, *Det. Kgl. Danske Vidensk Selsb*, 21, 1944, p. 1.
(8) SYLVAN, M. EDMONS et N. BIRBAUM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1471.
(9) L'indice *t* désigne la concentration totale en ions d'espèce A ou B; l'indice *l* la concentration en ions non complexés.

(*Laboratoire de Chimie, M. P. C., Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la polycondensation du phénol et du formaldéhyde en l'absence d'oxygène.* Note (*) de MM. **Jean Petit** et **Mihailo S. Jaćović**, présentée par M. Georges Champetier.

La coloration systématique des polycondensats entre phénol et formaldéhyde doit être attribuée aux produits d'oxydation formés par réaction de l'oxygène libre présent dans les réactifs utilisés et au contact de la masse réactionnelle. Son élimination totale permet, en effet, d'obtenir des corps dépourvus de coloration, ainsi que les mécanismes réactionnels classiques proposés le laissent effectivement prévoir.

Il est connu que les résines provenant de la condensation des phénols et du formaldéhyde sont généralement fortement colorées.

Les structures habituellement envisagées pour expliquer les divers stades normaux de polycondensation ne permettent pas d'expliquer cette couleur.

Diverses hypothèses ont été émises pour expliquer ces colorations ([1]), ([2]), ([3]), sans qu'aucune vérification vraiment décisive n'ait permis d'élucider exactement la structure chimique des groupements chromophores prenant naissance au cours de la condensation. Parmi ces diverses hypothèses, la plupart font état de mécanismes d'oxydation variés.

La présente Note a pour but de vérifier l'influence de l'oxygène libre sur la formation de corps colorés au cours de la condensation en milieu basique du phénol ordinaire et du formaldéhyde.

En condensant dans les conditions normalement utilisées ([4]), ([5]) le phénol et le formaldéhyde, il est possible d'observer immédiatement une coloration jaune orangé, qui évolue très rapidement vers une coloration rouge groseille, rappelant celle de la phénolphtaléine en solution basique.

La condensation poursuivie ultérieurement en solution acide (cette pratique courante a pour but d'éviter l'apparition d'un gel avec l'eau du milieu) jusqu'à son terme final, à l'abri de l'air, produit une résine fortement colorée en jaune orangé.

Toutefois, au cours des multiples essais entrepris, il est possible de constater que les grains de résine sont rouge foncé en milieu basique et jaune en milieu acide. Le phénomène est parfaitement réversible. Aucune méthode d'extraction sur la résine pulvérisée ne permet d'extraire un composé coloré quelconque. Ces observations prouvent que les groupements chromophores font partie intégrante du réseau macromoléculaire tridimensionnel et ne sont pas constitués de molécules plus petites, dispersées, sans liaison chimique avec le réseau. Le spectre d'absorption de la résine, n'ayant subi aucun traitement particulier, possède dans le visible une bande très nette entre 525 et 600 mμ et une autre entre 450 et 380 mμ. L'absorption dans l'ultraviolet est particulièrement intense.

L'élimination de l'action de l'air, en cours de réaction, par passage d'un courant d'argon dans l'appareil, n'a pas permis d'obtenir des résultats nettements améliorés : la coloration finale, pour être moins intense n'en est pas moins très marquée.

Deux causes pourraient être envisagées comme étant à l'origine de cette coloration : soit oxydation directe des corps en présence par la soude, soit oxydation par l'oxygène dissous dans les réactifs, cette réaction étant éventuellement favorisée par la soude.

En opérant dans des conditions telles que l'oxygène moléculaire libre ne puisse intervenir à aucun stade quelconque de la réaction, les résines obtenues sont et restent parfaitement blanches, sans aucune modification des propriétés mécaniques ni de certaines propriétés physiques caractéristiques (absence de point de fusion, insolubilité totale sans gonflement).

Ce résultat a été obtenu en désoxygénant préalablement le phénol (1 mole) : il est introduit dans l'enceinte réactionnelle à température ambiante, puis soumis 10 fois à des alternances de dépression (15 mm Hg) et de remise à la pression atmosphérique par introduction d'argon. Le formol (1 mole) et la solution de soude (0,2 mole) mélangés sont désoxygénés par barbotage d'argon pendant 15 mn.

L'ensemble des réactifs est mis en présence, toujours sous argon, et l'enceinte réactionnelle est scellée au chalumeau.

La polycondensation est alors réalisée en portant cet ensemble à 105°. Il apparaît au bout d'environ 15 mn une coloration jaune citron persistante. L'acidification se fait, toujours à l'abri de l'air, au bout de 1 h de chauffage, en brisant une ampoule d'acide chlorhydrique introduite avant de sceller l'appareil. Le mélange jusque-là parfaitement homogène, se sépare en deux couches pratiquement incolores. La suite de la polycondensation provoque la prise en masse de la couche inférieure au bout de 1 h sous forme d'un solide parfaitement blanc. Après 3 h de chauffage, elle est devenue totalement insoluble.

D'autre part cette résine pulvérisée et traitée par des solutions de soude ou d'acide chlorhydrique ne présente aucune variation perceptible de couleur.

Il semble donc assez net que, dans les conditions normales de préparation des phénoplastes, c'est-à-dire : début de polycondensation en milieu basique, puis acidification avant formation de gel, l'action de l'oxygène est prépondérante pour amener la formation de polycondensats colorés.

En éliminant sérieusement tout l'oxygène, les polycondensats obtenus sont dénués de coloration.

Il reste à déterminer la structure exacte des groupes chromophores prenant naissance par oxydation, dont l'isolement, sans altération, sur de plus petites molécules s'avère particulièrement délicat.

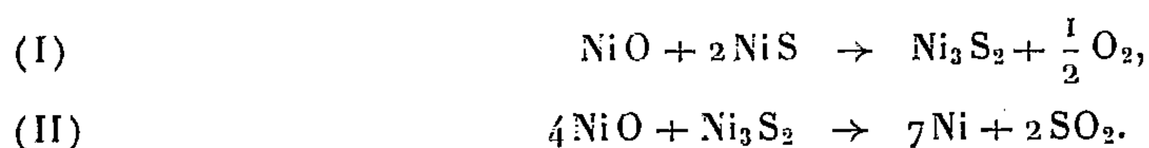
(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) TRAUBENBERG, *Z. angew. Chem.*, 36, 1923, p. 515.
(2) F. S. GRANGER, *Ind. Eng. Chem.*, 29, 1937, p. 1307.
(3) R. W. HALL, *Chem. Ind.*, 1952, p. 693.
(4) R. W. MARTIN, *The Chemistry of Phenolic Resins*, New-York-London, 1956, p. 97.
(5) W. R. SORENSON et T. W. CAMPBELL, *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, New-York-London, 1961, p. 295-296.

(*Laboratoire de Chimie Macromoléculaire du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Interaction en phase solide de l'oxyde de nickel* NiO *et des sulfures* NiS *ou* Ni_3S_2. Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Jean-Louis Abegg**, présentée par M. Georges Champetier.

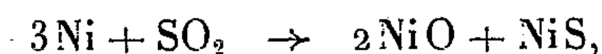
Les interactions de NiO et NiS d'une part, de NiO et Ni_3S_2 d'autre part, ont été étudiées à la thermobalance et aux rayons X. Dans les conditions opératoires fixées, on peut affirmer qu'elles conduisent aux réactions totales :



$$\text{(I)} \qquad NiO + 2NiS \rightarrow Ni_3S_2 + \frac{1}{2}O_2,$$

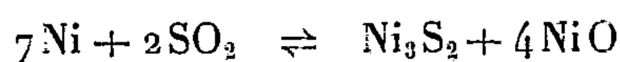
$$\text{(II)} \qquad 4NiO + Ni_3S_2 \rightarrow 7Ni + 2SO_2.$$

Les réactions entre les sulfures de nickel, NiS ou Ni_3S_2 et le monoxyde NiO ont été maintes fois signalées. Elles n'ont pourtant pas fait l'objet d'étude directe. Elles ont été introduites par Kushima et Asano [1] comme réactions secondaires intervenant lors de l'oxydation des sulfures et par Rumyanstsev et Chizhikov [2] comme réaction inverse de l'oxydation du nickel par l'anhydride sulfureux, réaction donnant NiO et Ni_3S_2. En 1929, d'autre part, Schenck et Raub [3] étudiant la réaction



$$3Ni + SO_2 \rightarrow 2NiO + NiS,$$

avaient suggéré que la réaction précédente était réversible, la réaction du monosulfure sur l'oxyde pouvant donner du nickel dès 350-400°C. Depuis les auteurs russes déjà cités ci-dessus [2] ont montré que l'action de l'anhydride sulfureux sur le métal ne conduisait pas à NiS mais qu'on avait la réaction



$$7Ni + 2SO_2 \rightleftharpoons Ni_3S_2 + 4NiO$$

qui pouvait évoluer dans le sens de formation du nickel à des températures supérieures à 900°C.

En ce qui concerne d'ailleurs les températures des débuts des réactions précédentes donnant du nickel, les résultats sont très dispersés. Schenck et Raub considèrent comme nous l'avons dit plus haut que l'interaction peut se produire dès 350-400°C. Cités dans l'article [2] Hesse ramène cette température à 1 400° et Filinc n'observe pas d'interaction jusqu'à 1 000°.

Aussi, à la lumière des données récentes sur les sulfures de nickel, NiS et Ni_3S_2, avons-nous voulu préciser la nature des interactions pouvant exister entre ces sulfures et l'oxyde NiO. A cet effet, nous avons placé les mélanges oxyde-sulfure dans les conditions les plus favorables pour détruire tout équilibre qui pourrait s'établir. A la méthode dynamique sous courant d'azote désoxygéné, nous avons préféré une étude sous un vide dynamique de l'ordre de 10^{-5} mm Hg. Les effets de diffusion externe des produits gazeux sont alors réduits au minimum.

Le contrôle du processus se fait d'après la variation de masse de la phase

solide suivie à l'aide d'une thermobalance à enregistrement continu. Les produits de fin de réaction sont dans tous les cas identifiés par leur spectre de rayons X.

Les matières premières NiO et NiS ont été préparées selon des techniques classiques :

NiO par dissociation du nitrate de nickel hexahydraté à 1 000°;

NiS par synthèse à partir des éléments.

Quant à Ni_3S_2 il est obtenu par réduction du sulfate anhydre par H_2 selon une technique précédemment décrite ([4]).

Les mélanges NiO + 2 NiS, 4 NiO + Ni_3S_2 sont obtenus par pesée au 1/10e de milligramme. Le mélange et le broyage sont réalisés dans un broyeur mécanique à billes d'acier pendant 1 h. En ce qui concerne le mélange NiO + 2 NiS, nous avons également utilisé le produit résultant de l'oxydation ménagée de Ni_3S_2 à température inférieure à 300°C ([5]), ce qui correspond nécessairement à la répartition la plus homogène qu'on puisse envisager.

Interaction entre NiO *et* NiS. — Le mélange NiO + 2 NiS préparé par oxydation de Ni_3S_2 sous une pression d'oxygène égale à la pression atmosphérique à température inférieure à 300°C, suivant la réaction



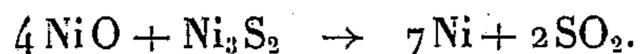
$$\text{(III)} \qquad Ni_3S_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NiO + 2NiS$$

ne subit aucune variation de masse, même sous un vide de 10^{-5} mm Hg tant que la température est inférieure à 350°C. Mais si la température est alors portée à 350° ou au-dessus, il se produit une évolution du mélange conduisant à une diminution relative de masse de l'ordre de 6,7 %. La courbe d'enregistrement est continue, sans point d'inflexion et présente une vitesse régulièrement décroissante s'annulant au bout d'un temps très long à la cote 6,7 %. Nous avons vérifié à l'aide des rayons X que la réaction évoluait bien vers la formation de Ni_3S_2, donc suivant le schéma inverse de la réaction (III).

Nous avons répété ces expériences à partir de mélanges obtenus à partir des constituants NiO et NiS. Les résultats sont très largement fonction du broyage et du degré d'homogénéisation du mélange. Dans les meilleures conditions d'obtention de ces mélanges, réalisées à l'aide d'un broyage mécanique, nous avons constaté le début de la réaction à partir de 360°C. Un mélange peu homogène conduit par contre à des températures d'amorçage de la réaction (III) dispersées et d'autant plus élevées que le mélange est moins homogène. A une température donnée, la réaction débute, s'arrête puis ne reprend que si l'on élève la température, sans pour autant aboutir encore à une réaction totale.

Interaction entre NiO *et* Ni_3S_2. — Les mélanges 4 NiO + Ni_3S_2 sont préparés par pesée. Le broyage et l'homogénéisation sont réalisés également au broyeur mécanique. Nous avons constaté qu'au-dessus de 800°C,

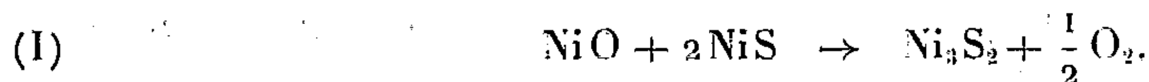
sous un vide dynamique de 10^{-5} mm Hg, le mélange évoluait vers une perte relative de masse de l'ordre de 24 %. Le produit obtenu est du nickel métallique dont la formation correspond à la réaction



$$4\,NiO + Ni_3S_2 \rightarrow 7\,Ni + 2\,SO_2.$$

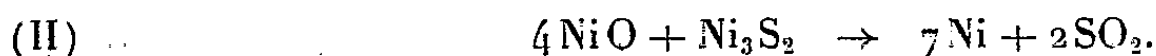
En dessous de 800°, la réaction est vite limitée à une perte relative de masse très faible d'environ 2 à 4 %. Ceci nous amène à penser que la réaction n'est réalisable qu'à des températures supérieures à la fusion de Ni_3S_2 ($T_F = 783°C$); NiO se trouve alors en suspension dans le sulfure liquide et l'interface réactionnelle liquide-solide entre NiO et Ni_3S_2 favorise la réaction. Nous nous proposons dans un Mémoire ultérieur de présenter la cinétique de cette réaction qui en première approximation possède un ordre 2/3 caractéristique de nombreuses réactions topochimiques.

Conclusion. — Nous avons montré que les réactions entre NiO et NiS ou Ni_3S_2 étaient de deux types distincts. Aux températures moyennes, de 350 à 600°, seule se produit une interaction entre NiO et NiS qui conduit à Ni_3S_2 suivant :



$$\text{(I)} \qquad NiO + 2\,NiS \rightarrow Ni_3S_2 + \frac{1}{2}O_2.$$

Quant à l'interaction entre Ni_3S_2 et NiO, elle ne peut se produire qu'au-dessus de 800°. Elle conduit alors au nickel suivant la réaction :



$$\text{(II)} \qquad 4\,NiO + Ni_3S_2 \rightarrow 7\,Ni + 2\,SO_2.$$

Dans les domaines de température et de vide précisés, les réactions (I) et (II) sont totales sans qu'on puisse mettre en cause la stabilité des sulfures. Par contre, au-dessus de 600°, en plus de la réaction (I), se produit parallèlement une décomposition de NiS en Ni_3S_2 et soufre; de même vers 1 000°, Ni_3S_2 commence à se dissocier lentement en nickel et soufre. Lorsque Schenck et Raub affirment que l'interaction de NiO et NiS, dans le rapport stœchiométrique 2 NiO + 1 NiS, conduit à Ni, ils n'ont pas observé que le début de la réaction vers 350-400° est dû à la seule formation intermédiaire de Ni_3S_2. Ce n'est qu'au moment où la température est beaucoup plus élevée que le sulfure Ni_3S_2, issu de la réaction (I) et de la décomposition de NiS pour une faible part, réagit sur l'oxyde NiO restant pour conduire au nickel métallique suivant la réaction (II).

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) I. Kushima et N. Asano, *Nippon Kogyo Kaishi*; 73, 1957, p. 103-108.

(2) Y. V. Rumyantsev et D. M. Chizhikov, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Tekh. Nauk*, 10, 1955, p. 147-151.

(3) R. Schenck et E. Raub, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 178, 1929, p. 225.

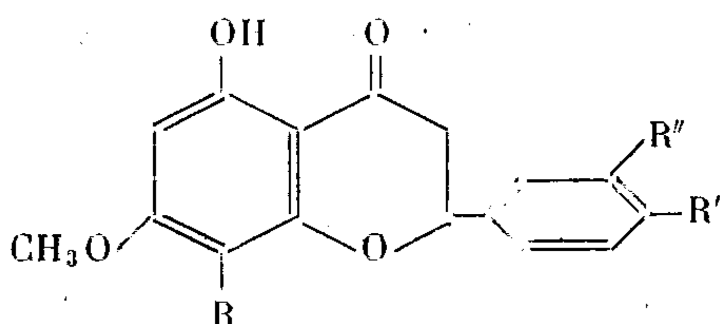
(4) G. Pannetier et J. L. Abegg, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1784; *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 186.

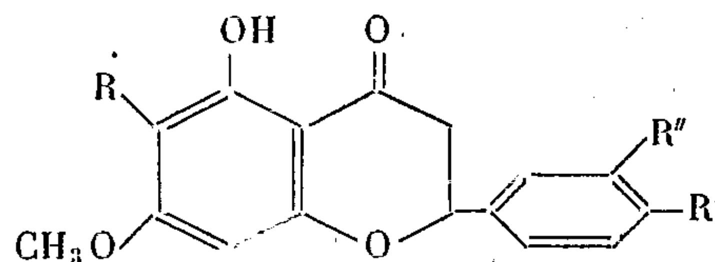
(Laboratoire de Chimie Générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des méthoxyles en 4′ ou 3′.4′ sur la transposition de quelques hydroxy-5 flavanones.* Note (*) de M. **Jean Chopin** et Mlle **Marie-Louise Bouillant**, présentée par M. Marcel Delépine.

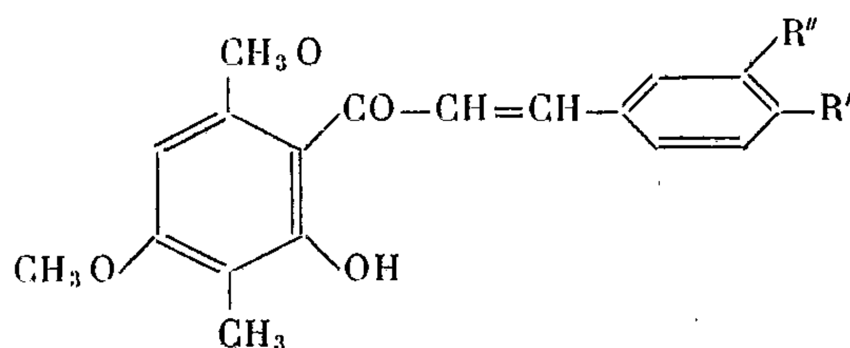
La substitution des hydrogènes en 4′ ou 3′.4′ par des méthoxyles ne modifie pas le sens de la transposition alcaline des hydroxy-5 diméthoxy-7.8 flavanones ou des hydroxy-5 méthoxy-7 méthyl-6 flavanones correspondantes.

Dans deux précédentes Communications ([1]), ([2]), l'un de nous avait montré que le traitement alcalin de l'hydroxy-5 diméthoxy-7.8 flavanone (I), F 100°, provoquait son isomérisation totale en hydroxy-5 diméthoxy-6.7 flavanone (II), F 149°, tandis que dans les mêmes conditions, l'hydroxy-5 méthoxy-7 méthyl-6 flavanone (IV), F 101°, est totalement transposée en hydroxy-5 méthoxy-7 méthyl-8 flavanone (III), F 143°, laquelle est également le seul produit formé par traitement de la chalcone (XIII) par l'acide bromhydrique.





(I)	$R = OCH_3$,	$R' = R'' = H$		(II)
(III)	$R = CH_3$,	$R' = R'' = H$		(IV)
(V)	$R = CH_3$,	$R' = OCH_3$,	$R'' = H$	(VI)
(VII)	$R = CH_3$,	$R' = R'' = OCH_3$		(VIII)
(IX)	$R = R' = OCH_3$,	$R'' = H$		(X)
(XI)	$R = R' = R'' = OCH_3$			(XII)



(XIII) $R' = R'' = H$
(XIV) $R' = OCH_3$, $R'' = H$
(XV) $R' = R'' = OCH_3$

Dans ces transpositions alcalines, la flavanone formée était toujours celle qui présente le point de fusion le plus élevé. Aussi avons-nous été frappés de constater que l'introduction d'un méthoxyle en 4′ dans les flavanones (III) et (IV) modifiait l'ordre des points de fusion, puisque Matsuura ([3]) donne F 136° pour la flavanone (V) de type 5.7.8 et F 148°

pour la flavanone (VI) de type 5.6.7 ce qui laissait supposer une possibilité d'inversion du sens de la transposition par rapport aux flavanones (III) et (IV).

En fait, le traitement de la chalcone (XIV) ([4]) par l'acide bromhydrique nous a conduits à un mélange des deux flavanones (V) et (VI) que nous n'avons pu séparer par cristallisation fractionnée. Seul l'isomère 5.6.7 (VI) a pu être obtenu à l'état pur dans les fractions de tête de la chromatographie du mélange sur alumine dans le benzène. Par traitement alcalin à chaud, il est totalement transposé en isomère 5.7.8 (V), l'identification des deux isomères ayant été faite par comparaison avec des échantillons authentiques ([9]).

Nous avons préparé ensuite l'hydroxy-2′ méthyl-3′ tétraméthoxy-3.4.4′.6′ chalcone (XV), F 148-150°, dont le traitement par HBr à froid nous a conduits à la méthyl-8 tétraméthoxy-3′.4′.5.7 flavanone, F 178-180°, λ_{max} 285 et 325 mμ (éthanol). La déméthylation sélective en 5 de cette flavanone par $AlCl_3$ dans l'éther donne l'hydroxy-5 méthyl-8 triméthoxy-3′.4′.7 flavanone (VII) F 169-170°, λ_{max} 290 et 341 mμ (éthanol), que nous avons également obtenue par traitement bref de la chalcone (XV) par HBr à chaud. Cette flavanone (VII) ne subit aucune transposition par traitement alcalin à chaud.

Nous nous sommes ensuite demandé si l'introduction de méthoxyles en 4′ ou 3′.4′ dans les flavanones (I) et (II) modifierait leur comportement vis-à-vis de la transposition alcaline. Nous avons donc préparé l'hydroxy-5 triméthoxy-7.8.4′ flavanone (IX), F 138°, et l'hydroxy-5 triméthoxy-6.7.4′ flavanone (X), F 132°, déjà décrites par Aiyar, Dass et Seshadri ([5]), ainsi que l'hydroxy-5 tétraméthoxy-7.8.3′.4′ flavanone (XI), F 158°, λ_{max} 289 et 345 mμ (éthanol) et l'hydroxy-5 tétraméthoxy-6.7.3′.4′ flavanone (XII), F 156°, λ_{max} 288 et 340 mμ (éthanol), non encore décrites, par déméthylation au chlorure d'aluminium dans l'éther des tétra et pentaméthoxy flavanones correspondantes ([6]), ([7]), ([8]).

Après 5 mn de reflux dans la soude alcoolique sous azote, et acidification, les flavanones (IX) et (XI) de la série 5.7.8 sont totalement transposées en flavanones (X) et (XII) de la série 5.6.7.

Il est remarquable d'observer que cette isomérisation reste totale malgré le faible écart des points de fusion et qu'elle donne cette fois naissance aux flavanones de point de fusion le plus bas, contrairement à ce qui s'était passé dans le cas des flavanones non substituées sur le phényle latéral.

En conclusion, la substitution en 4′ ou 3′.4′ par des groupements —OCH_3 ne modifie pas le sens de la transposition alcaline, qui demeure totale, des hydroxy-5 diméthoxy-7.8 ou des hydroxy-5 méthyl-6 méthoxy-7 flavanones correspondantes.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) J. CHOPIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 745.

(2) J. CHOPIN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2300.

(3) *J. Pharm. Soc. Japan*, 77, 1957, p. 296, 302.

(4) F. H. CURD et A. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 437.

(5) *Proc. Indian Acad. Sc.*, 46 A, 1957, p. 238.

(6) BARGELLINI et ZORAS, *Gazz. Chim. Ital.*, 64, 1934, p. 202.

(7) RAO et SESHADRI, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 24 A, 1946, p. 375.

(8) A. OLIVERIO et G. BARGELLINI, *Gazz. Chim. Ital.*, 78, 1948, p. 372.

(9) Les échantillons ont été fournis par le Docteur Matsuura (Gifu).

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

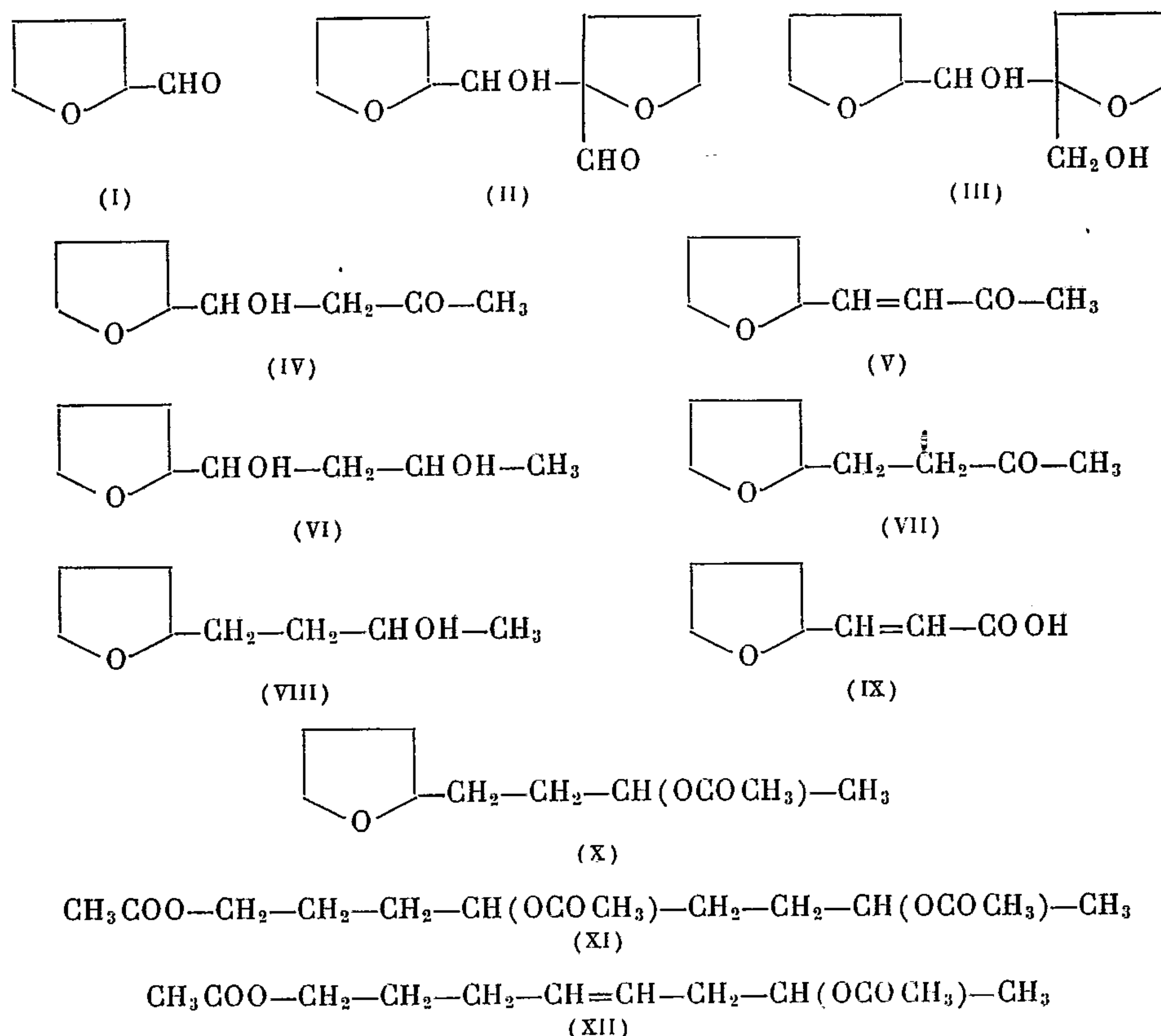
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques réactions du tétrahydrofurfural.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Antoine Girantet**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a constaté que le tétrahydrofurfural donne les réactions d'aldolisation; divers composés sont obtenus à partir du cétol préparé par condensation avec l'acétone.

Sur le tétrahydrofurfural (I), préparé par oxydation catalytique de l'alcool tétrahydrofurfurylique [1], nous avons examiné quelques propriétés de la fonction aldéhyde, en particulier, les réactions d'aldolisation.

C'est ainsi que le tétrahydrofurfural s'aldolise, selon le procédé de Grignard et Iliesco [2], en donnant l'hydroxytétrahydrofurfuryl-2 tétrahydrofurfural (II) dont l'hydrogénation catalytique conduit à l'alcool hydroxytétrahydrofurfuryl-2 tétrahydrofurfurylique (III).

D'autre part, le tétrahydrofurfural se condense avec l'acétone, en présence de soude aqueuse, pour donner le cétol (IV), déshydratable en cétone éthylénique (V) et hydrogénable catalytiquement en glycol bisecondaire (VI); la cétone éthylénique (V) peut être réduite en une cétone saturée (VII), puis en alcool (VIII).



$CH_3COO—CH_2—CH_2—CH_2—CH(OCOCH_3)—CH_2—CH_2—CH(OCOCH_3)—CH_3$

(XI)

$CH_3COO—CH_2—CH_2—CH_2—CH{=}CH—CH_2—CH(OCOCH_3)—CH_3$

(XII)

L'oxydation hypochloreuse de (V) conduit à l'acide éthylénique (IX) dont la synthèse a été faite par condensation du tétrahydrofurfural avec l'acide malonique.

Enfin, en traitant l'alcool (VIII) par l'anhydride acétique, en autoclave à 210° pendant 12 h, on obtient les produits suivants : acétoxy-2 tétrahydrofurfuryl-4 butane (X), triacétoxy-1.4.7 octane (XI) et diacétoxy-1.7 octène-3 (ou 4) (XII); les polyols correspondant à ces esters ont été isolés.

Hydroxytétrahydrofurfuryl-2 tétrahydrofurfural $C_{10}H_{16}O_4$ (II). — Rdt 30 %; liquide, $É_{2,5}$ 119°; d_4^{25} 1,182; n_4^{25} 1,4885; aldol récemment signalé par des auteurs russes ([3]); *dinitrophénylhydrazone* F 149°.

Alcool hydroxytétrahydrofurfuryl-2 tétrahydrofurfurylique $C_{10}H_{18}O_4$ (III). — Liquide, $É_{2,5}$ 137°; d_4^{25} 1,180; n_D^{25} 1,4920; *ester bis-dinitrobenzoïque* F 128°.

α-tétrahydrofuryl-4 butanol-4 one-2 $C_8H_{14}O_3$ (IV). — Rdt 41 %; liquide, $É_1$ 84°; d_4^{25} 1,098; n_D^{25} 1,4672; *semicarbazone* F 165°.

α-tétrahydrofuryl-4 butène-3 one-2 $C_8H_{12}O_2$ (V). — Déshydratation de (IV) par chauffage avec l'acide oxalique, Rdt 70 %; liquide, $É_{12}$ 106-108°; d_4^{25} 1,020; n_4^{25} 1,480; *semicarbazone* F 157°.

α-tétrahydrofuryl-4 butanediol-2.4 $C_8H_{16}O_3$ (VI). — Hydrogénation de (IV); liquide visqueux, $É_1$ 100-101,5°; d_4^{25} 1,076; n_D^{25} 1,4710; *ester bis-paranitrobenzoïque* F 137°.

α-tétrahydrofuryl-4 butanone-2 $C_8H_{14}O_2$ (VII). — Liquide, $É_{13}$ 93°; d_4^{25} 0,984; n_4^{25} 1,4461; *semicarbazone* F 96°.

α-tétrahydrofuryl-4 butanol-2 $C_8H_{16}O_2$ (VIII). — Liquide, $É_{15}$ 111-112°; d_4^{25} 0,978; n_D^{25} 1,4562; composé déjà préparé ([4]).

α-tétrahydrofuryl-3 propène-2 oïque $C_7H_{10}O_3$ (IX). — Oxydation de (V) par ClONa; liquide, $É_2$ 117°,5; d_4^{25} 1,1495; n_D^{25} 1,4906; *ester méthylique*, liquide, $É_{12}$ 72°; d_4^{25} 1,0745; n_D^{25} 1,4668; *anilide* F 124°. Nous avons synthétisé cet acide par la méthode de Dutt ([5]), Rdt 65 %.

α-tétrahydrofuryl-3 propanoïque $C_7H_{12}O_3$. — Hydrogénation catalytique de (IX); liquide, $É_1$ 108°; d_4^{25} 1,1178; n_D^{25} 1,4595; composé déjà décrit ([4]).

Acétoxy-2 α-tétrahydrofuryl-4 butane $C_{10}H_{18}O_3$ (X). — Liquide, $É_{13}$ 114°; d_4^{25} 0,986; n_D^{25} 1,4388.

Triacétoxy-1.4.7 octane $C_{14}H_{24}O_6$ (XI). — Liquide, $É_1$ 131-133°; d_4^{25} 1,050; n_D^{25} 1,4402.

Octanetriol-1.4.7 $C_8H_{18}O_3$. — Obtenu par alcoolyse du triester (XI); liquide visqueux, $É_1$ 142-143°; d_4^{25} 1,046; n_D^{25} 1,4515.

Diacétoxy-1.7 octène-3 (ou 4) $C_{12}H_{20}O_4$ (XII). — Liquide, $É_1$ 99°; d_4^{25} 0,992; n_D^{25} 1,4420.

Diacétoxy-1.7 octane $C_{12}H_{22}O_4$. — Liquide, $É_{1,5}$ 101°; d_4^{25} 0,978; n_D^{25} 1,4318.

Octanediol-1.7 $C_8H_{18}O_2$. — Liquide visqueux, $É_{3,5}$ 146°; d_4^{25} 0,942; n_D^{25} 1,4555.

En résumé, le tétrahydrofurfural se comporte comme un véritable aldéhyde; sa condensation avec l'acétone permet d'accéder à des polyols aliphatiques.

Les mêmes réactions ont été faites en utilisant la méthyléthylcétone à la place de l'acétone; les résultats seront publiés dans un autre recueil.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) M. Bremner, C. Coats et H. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 25.

(2) V. Grignard et N. Iliesco, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 556.

(3) V. Kamenkü et V. Ungureau, *Chem. Abst.*, 1961, p. 3549.

(4) E. Kaufman et R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 3029.

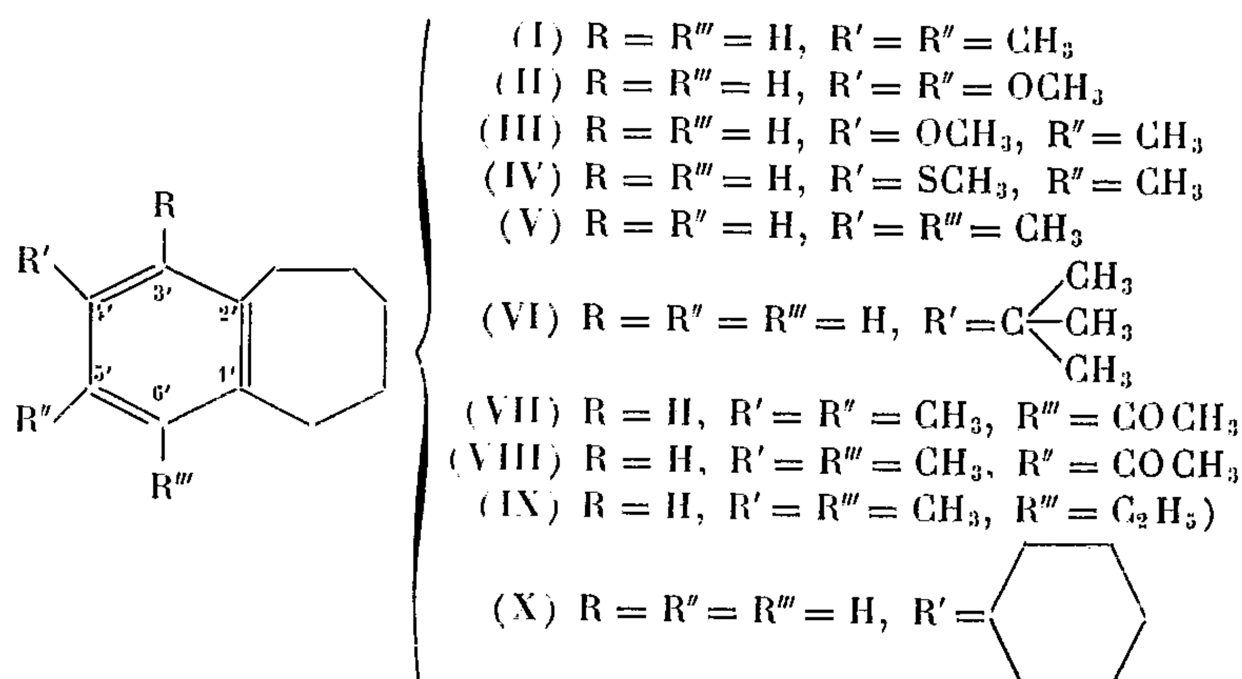
(5) S. Dutt, *Chem. Centralb.*, 1925, p. 1852.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique, 1, rue Raulin, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de quelques nouveaux dérivés du benzocycloheptène.* Note (*) de MM. **Robert Legros** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont préparé et caractérisé plusieurs hydrocarbures polyalcoylés benzocyclohepténiques et étudié la réactivité de certains d'entre eux vis-à-vis de la réaction de Friedel-Crafts. La synthèse d'un nouvel hydrocarbure tricyclique : le bicyclohepténo-1.2,4.5 benzène a été effectuée.

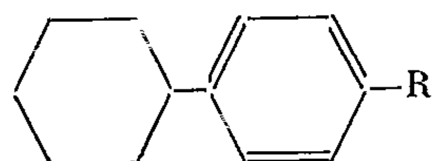
Nous avons décrit récemment ([1]) quelques benzo-1.2, 1'.2' cyclohepténones substituées sur le noyau. Leur réduction en les hydrocarbures correspondants a pu être effectuée avec d'excellents rendements, au moyen de la méthode de Clemmensen-Martin. Nous avons obtenu ainsi : le diméthyl-4'.5' benzocycloheptène (I), le diméthoxy-4'.5' benzocycloheptène (II), le méthoxy-4' méthyl-5' benzocycloheptène (III), le méthylmercapto-4' méthyl-5' benzocycloheptène (IV), le diméthyl-4'.6' benzocycloheptène (V), le tertiobutyl-4' benzocycloheptène (VI)



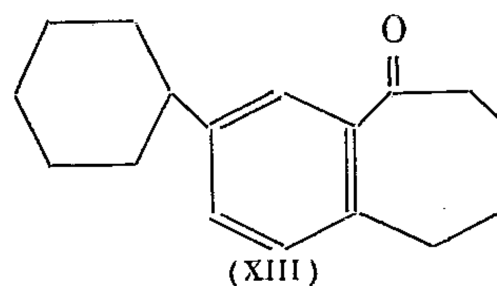
La condensation des hydrocarbures (I) et (V) avec le chlorure d'acétyle suivant Friedel-Crafts, nous a conduit avec de bons rendements aux cétones suivantes : acétyl-6' diméthyl-4'.5' benzocycloheptène (VII); acétyl-5' diméthyl-4'.6' benzocycloheptène (VIII).

Par contre, le composé (II) se refuse à toute condensation dans les mêmes conditions. La réduction des cétones (VII) et (VIII) n'a pu être réussie qu'avec la cétone (VIII) ce qui nous a donné l'éthyl-5' diméthyl-4'.6' benzocycloheptène (IX).

Nous avons pu préparer le cyclohexyl-4' benzocycloheptène (X), par condensation du cyclohexylbenzène avec le chlorure-ester glutarique. La suite des réactions classiques nous a conduit avec de bons rendements aux composés (XI) et (XII). La cyclisation de l'acide (XII), au moyen de l'acide polyphosphorique, nous donne la cétone attendue (XIII) avec un bon rendement.

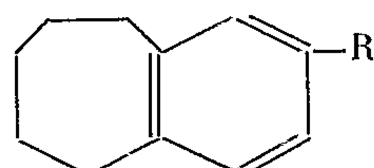


(XI) $R = CO(CH_2)_3COOC_2H_5$
(XII) $R = (CH_2)_4COOH$

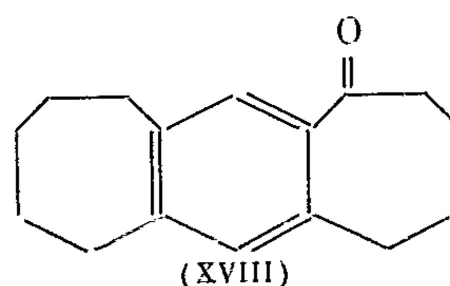


(XIII)

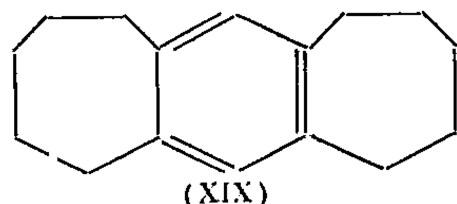
Par la même suite de réactions nous avons condensé le benzocycloheptène avec les chlorures-esters éthylique, glutarique et adipique et obtenu successivement les corps intermédiaires (XIV), (XV), (XVI), (XVII). La cyclisation des acides (XV) et (XVII) nous conduit aux cétones (XVIII) et (XX) avec respectivement 70 et 30 % de rendement par la méthode à l'acide polyphosphorique. La réduction de la cétone (XVIII) a pu être seule réalisée; l'hydrocarbure tricyclique (XIX) résultant se refuse à toute condensation avec le chlorure d'acétyle suivant Friedel-Crafts. Le sommet 3' présente une faible réactivité dans le benzocycloheptène par suite de l'effet stérique de la chaîne cyclanique ([2]), cet effet doit être encore renforcé dans l'hydrocarbure (XIX) qui comporte deux chaînes cyclaniques.



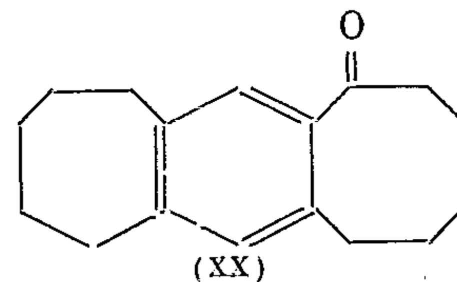
(XIV) $R = CO(CH_2)_3COOC_2H_5$
(XV) $R = (CH_2)_4COOH$
(XVI) $R = CO(CH_2)_4COOC_2H_5$
(XVII) $R = (CH_2)_5COOH$



(XVIII)



(XIX)



(XX)

Description des composés nouveaux obtenus. — Pour les résultats analytiques et l'établissement des structures proposées au moyen des courbes d'absorption infrarouge, *voir* les travaux de l'un de nous, Robert Legros (à paraître).

(I) $C_{13}H_{18}$, $É_{25}$ 143°, paillettes nacrées incolores (alcool) F 57°.

(II) $C_{13}H_{18}O_2$, $É_{15}$ 167°, paillettes incolores (éther de pétrole) F 45°.

(III) $C_{13}H_{18}O$, $É_{14}$ 147°, huile incolore, d_4^{20} 1,011, n_D^{19} 1,5465.

(IV) $C_{13}H_{18}S$, $É_{17}$ 155°, huile incolore, d_4^{21} 1,014, n_D^{21} 1,5710.

(V) $C_{13}H_{18}$, $É_{15}$ 136°, huile incolore, d_4^{20} 0,958, $n_D^{19,6}$ 1,5450.

(VI) $C_{15}H_{22}$, $É_{20}$ 159°, huile incolore d'odeur agréable, d_4^{19} 0,968, $n_D^{18,6}$ 1,5380.

(VII) $C_{15}H_{20}O$, $É_{25}$ 128°, aiguilles incolores (éther de pétrole) F 65°.

(VIII) $C_{15}H_{20}O$, $É_{15}$ 178°, huile incolore, d_4^{20} 1,029, n_D^{22} 1,5460.

(IX) $C_{15}H_{22}$, $É_{20}$ 168°, huile incolore, d_4^{20} 0,962, $n_D^{20,4}$ 1,5399.

(X) $C_{17}H_{24}$, $É_3$ 125°, huile visqueuse, d_4^{21} 0,981, $n_D^{20,4}$ 1,5465.

(XI) *γ-(cyclohexyl-4 benzoyl) butyrate d'éthyle*, $C_{19}H_{26}O_3$, $É_3$ 207°, cristaux incolores (éther de pétrole). F 43°. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* de cet ester $C_{25}H_{30}O_6N_4$, cristaux rouges (alcool) F 134°. Acide γ-(cyclohexyl-4 benzoyl)-butyrique $C_{17}H_{22}O_3$, paillettes nacrées (benzène) F 155°.

(XII) *Acide δ-(cyclohexyl-4 phényl)-valérique* $C_{17}H_{24}O_2$, $É_3$ 212°, cristaux incolores (benzène) F 112°. *Amide* $C_{17}H_{25}ON$, paillettes incolores (éther de pétrole) F 159°.

(XIII) *Cyclohexyl-4' benzo-1'.2', 1.2 cycloheptènone-3*, $C_{17}H_{22}O$, $É_3$ 165°, huile incolore, d_4^{22} 1,048, $n_D^{21,5}$ 1,5600. *Oxime* $C_{17}H_{23}ON$, paillettes incolores (alcool) F 119°. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{23}H_{26}O_4N_4$, cristaux jaunes (alcool) F_{inst} 221°.

(XIV) *γ-(benzo-1'.2', 1.2 cycloheptén) oyl-4' butyrate d'éthyle*, $C_{18}H_{24}O_3$, $É_3$ 235°, huile visqueuse, $d_4^{20,5}$ 1,078, $n_D^{18,4}$ 1,5380. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{24}H_{28}O_6N_4$, cristaux rouges (alcool) F_{inst} 170°. Acide cétonique correspondant $C_{16}H_{20}O_3$, cristaux incolores, F 100°.

(XV) *Acide δ-(benzo-1'.2', 1.2 cycloheptén) yl-4' valérique*, $C_{16}H_{22}O_2$, cristaux incolores (benzène) F 63°, $É_3$ 216°. *Amide* $C_{16}H_{23}ON$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole) F 129°.

(XVI) *δ-(benzo-1'.2', 1.2 cyclohéptén) oyl-4' valérate d'éthyle*, $C_{19}H_{26}O_3$, $É_3$ 241°, huile visqueuse. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{25}H_{30}O_6N_4$, cristaux rouges (alcool) F_{inst} 140°. Acide cétonique correspondant $C_{17}H_{22}O_3$, cristaux incolores (benzène) F 92°,5.

(XVII) *Acide ε-(benzo-1'.2', 1.2 cycloheptén) yl-4' caproïque*, $C_{17}H_{24}O_2$, $É_3$ 212°, cristaux incolores (éther de pétrole), F 70°. *Amide* $C_{17}H_{25}ON$, paillettes nacrées (benzène-éther de pétrole) F 133°.

(XVIII) $C_{16}H_{20}O$, $É_3$ 205°, cristaux incolores (alcool) F 92°. *Oxime* $C_{16}H_{21}ON$, cristaux incolores (benzène) F 158°. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{22}H_{24}O_4N_4$, cristaux rouges (alcool) F_{inst} 168°.

(XIX) $C_{16}H_{22}$, $É_3$ 170°, paillettes nacrées (alcool) F 135°.

(XX) $C_{17}H_{22}O$, $É_3$ 175°, huile visqueuse, $n_D^{19,5}$ 1,5692. *Dinitro-2.4 phénylhydrazone* $C_{23}H_{26}O_4N_4$, cristaux rouge-brique (alcool) F_{inst} 159°.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) R. LEGROS et P. CAGNIANT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3179.

(2) R. GRANGER, H. ORZALESI et A. MURATELLE, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 442.

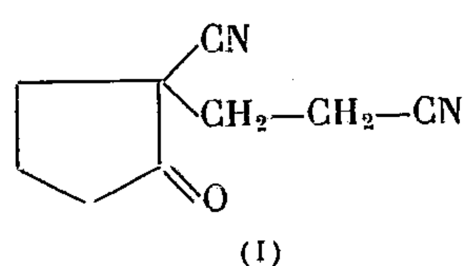
(*Laboratoire des Hydrocarbures*, 2, *rue Boussingault, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir de la cyano-2 cyclopentanone. Préparation et réduction de l'acide cyclopentanone-2 β-propionique.* Note (*) de MM. **Maurice Lamant** et **Louis Maguet**, présentée par M. Marcel Delépine.

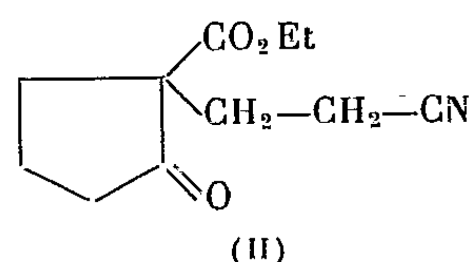
L'hydrolyse chlorhydrique des produits formés par cyanéthylation et carbéthoxy-éthylation des cyano-2 et carbéthoxy-2 cyclopentanones, conduit à l'acide cyclo-pentanone-2 β-propionique et à l'acide γ-carboxysubérique par ouverture du cycle. L'acide cyclopentanone-2 β-propionique est transformé par réduction en acide cyclopentylpropionique et en triméthylène-2.3 δ-valérolactone.

Dans une Communication précédente [1] nous avions décrit la préparation de la β-cyanéthyl-2 cyano-2 cyclopentanone (I) et de la β-cyanéthyl-2 carbéthoxy-2 cyclopentanone (II), et la transformation de ces deux produits en acide cyclopentanone-2 β-propionique.

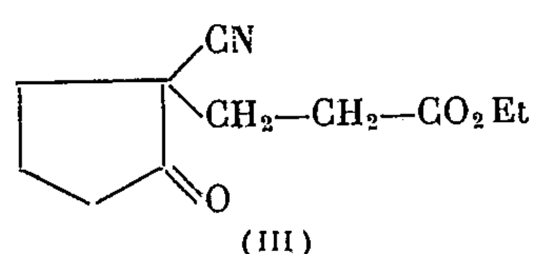
En utilisant les mêmes conditions de réaction (milieu benzénique, potasse méthanolique à 5 %), nous obtenons par synthèse de Michael, les β-carbéthoxyéthyl-2 cyano-2 cyclopentanone (III) (cyano-2 cyclopentanone + acrylate d'éthyle) et β-carbéthoxyéthyl-2 carbéthoxy-2 cyclopentanone (IV) (carbéthoxy-2 cyclopentanone + acrylate d'éthyle).



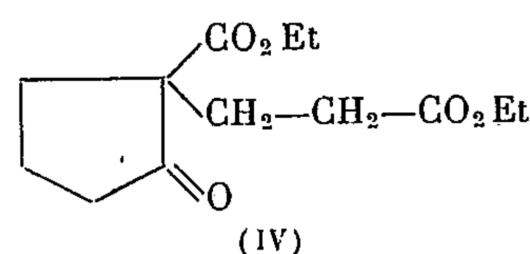
(I)



(II)



(III)



(IV)

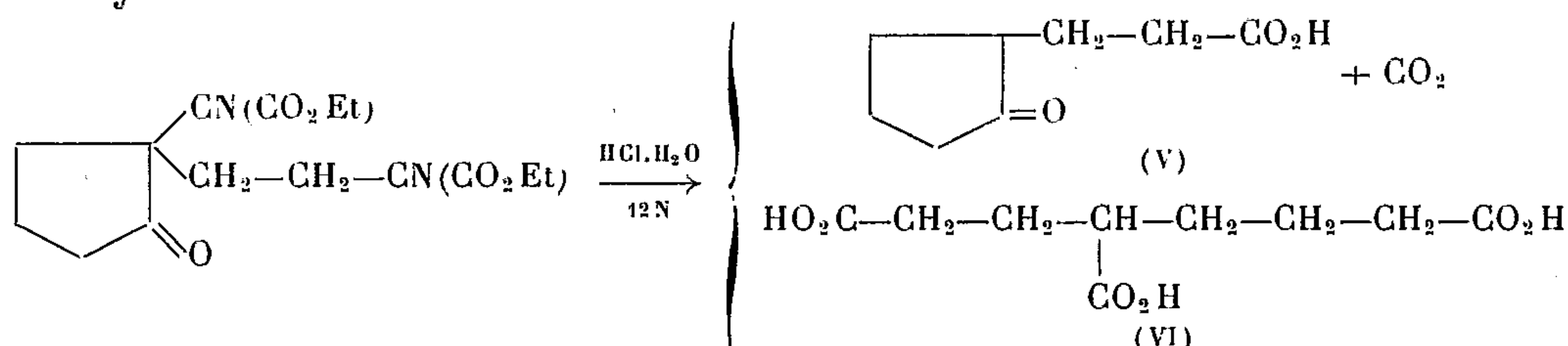
Ayant déjà décrit les constantes de (I) et (II), et celles de (IV) étant en bon accord avec celles de A. H. Cook et R. P. Lindstead [2], nous n'indiquerons que celles de (III) non encore décrites dans la littérature.

β-carbéthoxyéthyl-2 cyano-2 cyclopentanone ($C_{11}H_{15}O_3N$) : $É_{14}$ 186°; $d_4^{16,5}$ 1,109; $n_D^{16,5}$ 1,4679; calculé %, C 63,15; H 7,17; N 6,7; trouvé %, C 63,10; H 7,15; N 6,95.

Semicarbazone F 178° (EtOH); N %, calculé 21,04; trouvé 21,0.

Les composés (I), (II), (III) et (IV) chauffés 10 h à reflux dans l'acide chlorhydrique concentré, conduisent à une solution aqueuse contenant un mélange d'acide cyclopentanone-2 β-propionique (V) obtenu par

décarboxylation, et d'acide γ-carboxysubérique (VI) obtenu par ouverture du cycle.



L'acide cyclopentanone-2 β-propionique (V) F 38°, $\acute{E}_{15}$ 189-190°, soluble dans le benzène, est extrait de la phase aqueuse, ce qui nous permet de comparer les rendements en ce composé selon la nature du produit de départ.

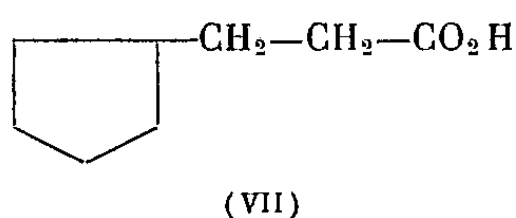
	(I).	(II).	(III.	(IV).
Rdt (%)...............	47	56	52	54

L'acide γ-carboxysubérique (VI) est isolé sous forme d'ester éthylique après élimination de (V) et concentration des couches aqueuses. Le résidu solide obtenu est estérifié par EtOH en présence de ClH sec.

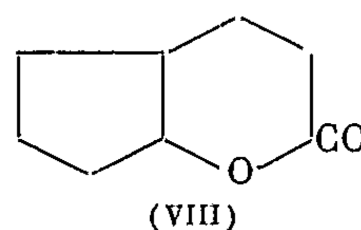
γ-carbéthoxysubérate d'éthyle ($C_{15}H_{26}O_6$) : $\acute{E}_9$ 192°; n_D^{22} 1,4413; d_4^{22} 1,048; calculé %, C 59,60; H 8,61; trouvé %, C 59,8; H 8,85.

La réduction de l'acide cyclopentanone-2 β-propionique (V) selon Clemmensen ou Wolf-Kishner conduit aisément (Rdt 81 %) à l'acide cyclopentyl β-propionique (VII) déjà décrit (³) ($C_8H_{14}O_2$) : n_D^{25} 1,4570; d_4^{25} 1,003; *p*-toluidide : F 96°,5.

Le sel de potassium de l'acide (V) mis en solution aqueuse et réduit par le borohydrure de potassium ou hydrogéné sur nickel Raney (pression initiale : 90 kg/cm²; $\theta = 100°$), conduit presque quantitativement à la triméthylène-2.3 δ-valérolactone (VIII).



(VII)



(VIII)

Triméthylène-2.3 *δ-valérolactone* ($C_8H_{12}O_2$) : $\acute{E}_{14}$ 140-141°; n_D^{16} 1,4869; d_4^{16} 1,114; calculé %, C 68,57; H 8,57; trouvé %, C 68,52; H 8,90.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(¹) M. LAMANT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 380.

(²) A. H. COOK et R. P. LINDSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 946.

(³) J. W. BARRETT, A. H. COOK et R. P. LINDSTEAD, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1065.

(*Université Catholique de l'Ouest, Angers, Laboratoire de Chimie organique.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de quelques complexes cyanocadmiques alcaloïdiques.* Note (*) de M. **Kamalakar D. Gode**, présentée par M. René Fabre.

Certains alcaloïdes donnent des complexes cyanocadmiques insolubles. Nous avons déterminé les conditions de leur préparation et leurs formules.

De nombreux alcaloïdes sont précipités à l'état de métallocyanures complexes de platine, or et fer ([1]). Mesnard ([2]) a décrit un certain nombre de cuprocyanhydrates obtenus par l'action d'une solution de cuprocyanure de potassium sur un sel d'alcaloïde. Leurs formules varient suivant le composé mis en expérience. Nous nous sommes proposé comparativement à ces résultats d'étudier le comportement du cadmiocyanure de potassium. Nous envisagerons la préparation du réactif, la préparation des complexes, les méthodes analytiques et la description des dérivés obtenus.

Préparation du réactif. — A 500 ml d'une solution aqueuse de sulfate de cadmium à 10 % on ajoute, par petites quantités, une solution de cyanure de potassium au même titre jusqu'à dissolution complète du précipité d'hydroxyde de cadmium et de cyanure de cadmium initialement formé. Pour que le liquide soit tout à fait clair il faut environ 500 ml de solution cyanurée. La solution de cadmiocyanure de potassium est alors neutralisée avec l'acide sulfurique au 1/10, ajustée à pH 7 et filtrée.

Préparation des complexes. — Il suffit de mélanger avec un excès de réactif une solution aqueuse de sel d'alcaloïde après avoir acidifié à pH 5 pour empêcher la précipitation d'alcaloïde libre; à pH trop bas (pH 3) le complexe serait décomposé. Dans certains cas il est nécessaire de dissoudre le complexe cyanocadmique dans l'eau chaude (80-90°); il s'insolubilise à nouveau par refroidissement à l'état cristallisé. De toute façon le précipité est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à élimination de l'ion SO_4^{--}.

Méthodes analytiques. — *a. Dosage du cadmium.* — Le cadmium est dosé par gravimétrie à l'état du sulfate ([3]). 0,1 g de complexe est traité dans une capsule de silice par 2 ml d'acide sulfurique au 1/3. On évapore et chauffe jusqu'à l'obtention d'un résidu blanc. On ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, on évapore à sec, on chauffe à nouveau avec l'acide sulfurique au 1/3 et l'on calcine 20 mn à 450°. Le résidu de sulfate de cadmium est pesé après refroidissement.

b. Dosage du cyanogène. — Nous avons utilisé la méthode de Golse ([4]) en la modifiant : 50 à 60 mg de substance sont introduits dans un ballon de Kjeldahl avec 100 ml d'eau distillée. L'appareil distillatoire est monté suivant la méthode habituelle. On verse 40 ml d'acide sulfurique à 80 %. L'acide cyanhydrique est entraîné par la vapeur d'eau dans une solu-

tion HONa (N). Le cyanure est oxydé en cyanate par addition de 10 ml de réactif à l'hypobromite de sodium. Après 15 mn de contact, on verse 10 ml de IK à 20 %, on acidifie avec l'acide chlorhydrique au 1/3, l'iode libéré est titré par le thiosulfate de sodium 0,05 N. Un témoin est traité dans les mêmes conditions, sans cyanure.

c. Dosage de l'alcaloïde. — Nous avons dosé l'alcaloïde à partir de la solution aqueuse de son chlorhydrate ou de son sulfate obtenue par l'action d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique dilué sur le complexe. Nous avons alors opéré de trois façons suivant les cas :

1° L'alcaloïde, extrait par le chloroforme en milieu alcalin, est titré par la solution H_2SO_4 0,05 N.

2° L'alcaloïde est dosé par gravimétrie à l'état de silicotungstate suivant une technique indiquée pour la nicotine ([5]).

3° Nous avons pratiqué un dosage d'azote suivant la méthode de Cole et Parks ([6]) après élimination de l'acide cyanhydrique.

ÉTUDE DES COMPLEXES CYANOCADMIQUES. — Sur 21 alcaloïdes mis en expérience, 6 seulement ont fourni des complexes cyanocadmiques insolubles : strychnine, nicotine, spartéine, brucine, émétine et pilocarpine. Les essais ont été négatifs avec les alcaloïdes suivants ou leurs dérivés : atropine, homatropine, caféine, cinchonidine, codéine, colchicine, éphédrine, ésérine, hordénine, morphine, éthylmorphine, narcotine, papavérine et quinine. L'analyse des complexes obtenus avec la strychnine, la spartéine et la brucine a conduit à des cadmiocyanhydrates comparables aux cupro-cyanhydrates correspondants; avec la nicotine, l'émétine et la pilocarpine, il s'agit de composés différents.

Cadmiocyanhydrates :

Cadmiocyanhydrate neutre de strychnine : $(CN)_2$ Cd ($C_{21}H_{22}N_2O_2$, CNH), aiguilles cristallines, se décomposant sans fusion vers 278°. L'alcaloïde est dosé volumétriquement.

Analyse : calculé %, Cd 21,39; CN 14,85; strychnine 63,57; trouvé %, Cd 20,76; CN 14,7; strychnine 63,58.

Cadmiocyanhydrate basique de spartéine : $[(CN)_2\ Cd]_2$ ($C_{15}H_{26}N_2$, CNH), plaques rectangulaires, jaunissant vers 170° et se décomposant sans fusion vers 302°. La spartéine est dosée sous forme de silicotungstate.

Analyse : calculé %, Cd 38,11; CN 22,04; spartéine 39,67; trouvé %, Cd 38,06; CN 21,93; spartéine 39,59.

Cadmiocyanhydrate de brucine : $[(CN)_2\,Cd]$ ($C_{23}H_{26}N_2O_4$, CNH) ($C_{23}H_{26}N_2O_4$), poudre microcristalline se décomposant à 290°. Il s'agit du cadmiocyanhydrate neutre associé à une molécule de brucine libre. La brucine est évaluée par dosage de l'azote.

Analyse : calculé %, Cd 11,46; CN 7,95; N (de l'alcaloïde) 5,71; trouvé %, Cd 11,07; CN 7,93; N (de l'alcaloïde) 5,57.

Autres complexes. — La nicotine, l'émétine et la pilocarpine donnent

des complexes résultant de la combinaison du cyanure de cadmium avec l'alcaloïde.

Complexe de nicotine : $[(CN)_2 Cd]_2 (C_{10}H_{14}N_2)$, cristaux en aiguilles se décomposant vers 230° sans fusion. La nicotine est dosée sous forme de silicotungstate (5).

Analyse : calculé %, Cd 45,8; CN 21,19; nicotine 33,01; trouvé %, Cd 45,25; CN 21,23; nicotine 33,07.

Complexe d'émétine : $(CN)_2 Cd (C_{29}H_{40}N_2O_4)$, poudre amorphe se décomposant vers 255° sans fusion. L'émétine est dosée par titrage de l'azote.

Analyse : calculé %, Cd 17,43; CN 8,06; N (de l'alcaloïde) 4,34; trouvé %, Cd 17,45; CN 7,91; N (de l'alcaloïde) 4,35.

Complexe de pilocarpine : $[(CN)_2 Cd]_2 (C_{11}H_{16}N_2O_2)_3$, aiguilles cristallines F 113°. Le dosage de la pilocarpine est le même que dans le cas précédent.

Analyse : calculé %, Cd 23,57; CN 10,9; N (de l'alcaloïde) 8,81; trouvé %, Cd 23,04; CN 10,64; N (de l'alcaloïde) 8,80.

Conclusion. — La précipitation des alcaloïdes avec le réactif cadmiocyanhydrique est beaucoup moins générale qu'avec le réactif cuprocyanhydrique. D'autre part, alors qu'il ne se forme que des cuprocyanhydrates, les cadmiocyanhydrates ne sont pas la seule forme possible de complexes.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) Fulton, *Amer. J. Pharm.*, 104, 1932, p. 244; 112, 1940, p. 51.
(2) Mesnard, *Thèse doct. Pharmacie (État)*, Bordeaux, 1936.
(3) Duquénois, *J. Pharm. Chim.*, 26, 1937, p. 353.
(4) Golse, *Bull. Soc. Chim.*, 45, 1929, p. 177.
(5) Horwitz, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists*, 8e éd., A. O. A. C., Washington, 1955, p. 66.
(6) Cole et Parks, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 1946, p. 61.

(*Laboratoire de Chimie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Bordeaux.*)

MINÉRALOGIE. — *Découverte de quelques phosphates dans la granulite des Colettes (Allier).* Note (*) de M. **Jean Nicolas** et Mlle **Andrée de Rosen**, présentée par M. Jean Wyart.

Découverte dans le massif granulitique des Colettes de cinq minéraux : trois du groupe de la plumbogummite (dont la gorceixite), la wavellite et un minéral du groupe de la brazilianite. Ces minéraux sont tardifs et liés à la phase de kaolinisation hydrothermale.

Le massif granulitique des Colettes (Allier) est actuellement l'objet d'une étude détaillée (A. de Rosen). Celle-ci comporte l'examen des variations pétrographiques rencontrées dans ce massif, de l'influence de ce dernier sur les terrains encaissants, des relations entre les phases terminales de son évolution (pegmatites, aplites, filons de quartz, minéralisations, altérations liées à la tectonique).

Au cours des recherches minéralogiques, il a été possible de déceler, à l'aide des rayons X, cinq minéraux jusqu'alors inconnus dans ce massif.

La granulite, intrusive dans les micaschistes, souvent kaolinisée, est entourée et recoupée par différents filons de quartz : quartz stérile blanc, prismatique dans les géodes, quartz minéralisé en wolframite et quartz zoné plus ou moins enfumé vers le sommet de la pyramide.

Les filons de quartz enfumé se manifestent surtout dans la granulite. Ils comportent des cavités qui sont les moules externes d'ancienne fluorine disparue ultérieurement. Ils sont subverticaux, orientés N 50° E, d'origine tardive et en relation avec les masses kaolinisées de même orientation. Cette direction est particulièrement nette dans les anciennes carrières abandonnées et dans celle des « Kaolins James », en exploitation, où l'on remarque l'écrasement préliminaire à la kaolinisation [1]. Les zones écrasées très kaolinisées, passent progressivement vers le Sud-Est à la granulite intacte.

Les échantillons de quartz enfumé observés à l'aide des techniques de G. Deicha [2], ne montrent pas de signes de constituants fugaces, les inclusions aqueuses sont assez rares et les libelles de faibles dimensions ont une température de disparition de l'ordre de 100°C. On ne peut dire avec certitude si ces inclusions sont primaires ou secondaires.

Dans le grand filon de la carrière des « Kaolins James », les géodes sont remplis par de la kaolinite pure, de type fire-clay, mais dans la plupart des autres filons, nous avons trouvé un mélange en proportion variable de kaolinite et d'un minéral orangé.

L'étude de ce dernier à l'aide des rayons X indique qu'il s'agit d'un minéral du groupe de la plumbogummite. L'analyse chimique nous permet de conclure que nous sommes en présence de *gorceixite* [$BaAl_3(PO_4)_2(OH, F)_7$ Dana [3]].

Dans les cavités résultant de la disparition de la fluorine, outre la gorceixite orangée, plus ou moins mélangée à la kaolinite, il est possible d'observer un minéral vert pâle, se présentant en baguettes hexagonales et un minéral blanc, en fibres perpendiculaires à la surface de dépôt. L'examen aux rayons X montre qu'il s'agit là d'un mélange de minéraux du groupe de la plumbogummite. L'analyse spectrophotométrique révèle d'ailleurs dans ceux-ci la nette présence de phosphore, aluminium, plomb et en moindre proportion de barium, calcium, cuivre, zinc, argent, fer et silicium. Des essais ultérieurs seront nécessaires pour déterminer la nature exacte de ces minéraux.

Dans les blocs d'un filon de quartz spongieux qui semble associé au quartz enfumé, on remarque de petites géodes tapissées de fines aiguilles transparentes qui s'avèrent être (rayons X) de la *wavellite*, parfois recouvertes par le mélange cireux kaolinite-gorceixite. Sa présence qui n'avait pas encore été signalée augmente les ressemblances de ce massif avec celui de Montebras (Creuse) [Lacroix ([4])].

Enfin la turquoise, déjà signalée par de Launay ([5]) comme existant dans ce massif, a été trouvée en place, associée à des quartz situés dans une zone très kaolinisée, d'aspect hétérogène, dans laquelle on rencontre également des blocs de feldspaths intacts et des boules d'un fin mica violet. Cette turquoise est spongieuse ou massive et associée à une masse blanche qui s'est révélée être, aux rayons X, un minéral du groupe de la *brazilianite* mélangé à de faibles quantités d'un minéral du groupe des phosphates précédents.

On sait déjà que le massif des Colettes contient d'autres phosphates : amblygonite ([6]), turquoise, apatite, précédemment signalés. A ceux-ci il faut donc ajouter la wavellite, le minéral du groupe de la brazilianite, la gorceixite et deux autres minéraux du groupe de la plumbogummite. Ces cinq derniers minéraux sont tardifs, contemporains de la kaolinisation hydrothermale et dérivent peut-être d'apatite et d'amblygonite. Cette dernière n'a été signalée qu'une fois dans un filon actuellement noyé, mais les analyses spectrophotométriques de certains kaolins révèlent la nette présence de lithium. On pourrait donc interpréter la présence de lithium comme un résidu d'amblygonite détruite lors de la phase hydrothermale postérieure, le phosphore se retrouvant dans les minéraux phosphatés que nous avons décrits.

Il est également intéressant de rappeler que la gorceixite est un minéral rare qui ne semble pas avoir été jusqu'à présent trouvé en place; en effet, on la rencontre habituellement en « favas » dans les sables diamantifères d'Afrique et du Brésil. Or, nous l'avons trouvée *en place*, en masse importante, dans des conditions de gisements différentes.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) J. Nicolas, *Sup. Bull. Soc. Fr. Céramique* n° 34, janvier-mars 1957.

([2]) G. Deicha, *Les lacunes des cristaux* Masson, Paris, 1955.
([3]) *Dana's system of mineralogy*, 7e éd.
([4]) A. Lacroix, *Minéralogie de la France*, 4, p. 526.
([5]) J. de Launay, *Bull. Soc. Geol. Fr.*, 1888, p. 1065.
([6]) E. Raguin, *Carte géol. Fr.*, no 216, 1944, p. 127.

(Laboratoire de Géologie appliquée, Sorbonne.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Essai d'application du phénomène de dispersion anormale des rayons X à l'étude de la répartition des ions dans des composés à structure spinelle.* Note (*) de Mlle **Jeannine Goffin**, MM. **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

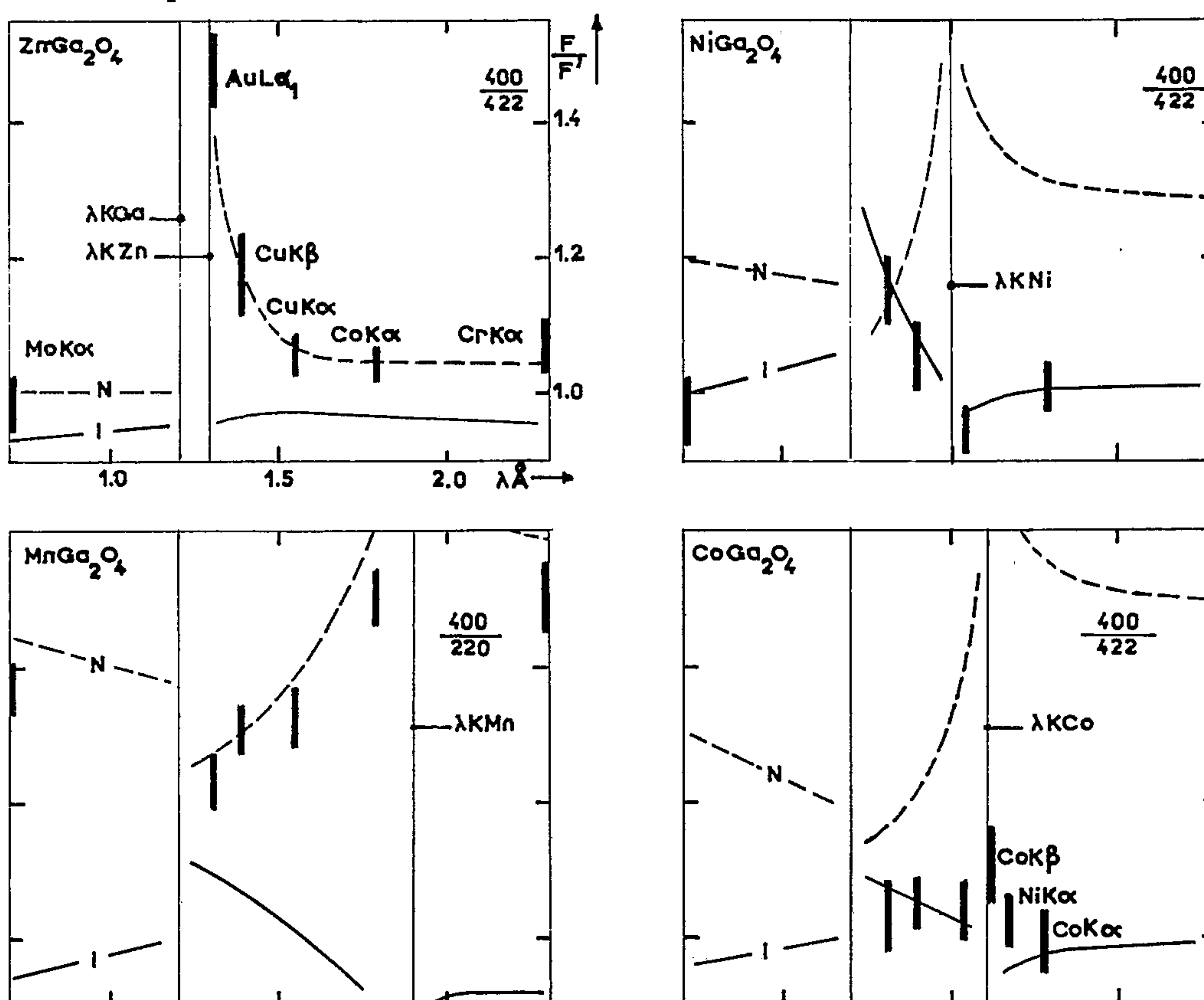
La préférence manifestée par certains cations pour un entourage octaédrique ou tétraédrique d'oxygène (ou de soufre) dans les réseaux cristallins a fait l'objet de nombreux travaux par diffraction des rayons X. Parmi les types de structure possédant ce genre de configuration pour les anions, la structure spinelle présente du fait de sa symétrie cubique certains avantages qui en facilitent l'étude : mais si les numéros atomiques des cations constitutifs sont trop proches, la détermination se heurte à l'imprécision des mesures d'intensités. De plus, la compétition d'ions de métaux susceptibles de se substituer isomorphiquement dans ce type de structure n'est pas possible par la méthode classique de diffraction des rayons X, les données physiques conduisant à un système surabondant mais indéterminé d'équations homogènes. On peut pallier la carence des méthodes de diffraction de rayons X dans le cas de numéros atomiques voisins en utilisant la variation des facteurs atomiques de structure au voisinage des discontinuités d'absorption [1]. Nous nous sommes proposés d'étudier systématiquement les possibilités de cette méthode, dans le cas d'oxydes binaires à structure spinelle, méthode dont l'extension par ailleurs devrait permettre de lever l'indétermination qui s'oppose à la détermination de la répartition dans les mixtes à structure spinelle [2]. L'étude du rapport des intensités d'un couple unique de raies variant en sens inverse avec la répartition (généralement comprise entre les répartitions normale et inverse) ne permet pas d'apprécier la précision de la méthode, qui ne peut être évaluée qu'en fonction d'une part des données fondamentales du problème, à savoir les valeurs à attribuer aux facteurs atomiques de structure f et aux corrections Δf consécutives à la dispersion anormale, et d'autre part, des corrections systématiques à apporter aux valeurs mesurées, et inhérentes à la méthode expérimentale utilisée.

Nous avons essayé d'expliciter le rôle et l'importance relative de ces divers facteurs en étudiant les variations expérimentales du rapport des facteurs de structure d'un couple de raies proches dans le spectre, en fonction de la longueur d'onde, dans la série $M^{II}Ga_2O_4$ où M^{II} est Mn, Ni, Co Zn.

Les longueurs d'onde employées étaient : $MoK\alpha$, $AuL\alpha_1$, $CuK\beta$, $CuK\alpha$, $CoK\beta$, $NiK\alpha$, $CoK\alpha$, $CrK\alpha$.

Les spectres photographiques ont été faits en chambre de Debye-Scherrer. Les radiations β ont été isolées avec un monochromateur. Les intensités ont été mesurées au microphotomètre, chaque film étant étalonné du point de vue noircissement. Les échantillons cylindriques compacts

étaient calibrés de manière à permettre un calcul rigoureux de l'absorption. Enfin les films étaient protégés de la fluorescence par filtration sélective. Les résultats obtenus sont consignés dans les graphiques dans lesquels les courbes calculées (N, normale; I, inverse) ont été tracées en utilisant les facteurs atomiques corrigés de la dispersion anormale suivant la formule simplifiée de Hönl ([3]). Les points expérimentaux correspondants aux valeurs $\sqrt{I_{(hkl)}/I_{(h'k'l')}}$ corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation (tenant éventuellement compte de la présence du monochromateur) et de l'absorption.



$ZnGa_2O_4$ est voisin de la normalité : la longueur d'onde $AuL\alpha_1$ est remarquablement adaptée à l'étude de la position du zinc, pour lequel les autres longueurs d'ondes séparément ne permettent aucune conclusion. $NiGa_2O_4$ est presque inverse : ce résultat est confirmé par l'étude magnétique ([4]) et par une étude parallèle que nous avons faites sur la totalité du spectre au compteur de Geiger. $MnGa_2O_4$ est presque normal. La cohérence est peut-être moins bonne pour ce composé, mais le résultat moyen est confirmé par les résultats de Lensen ([5]). Les premiers résultats obtenus pour $CoGa_2O_4$ étaient incompatibles avec les valeurs calculées et incohérents entre eux. Ces mesures ont été entièrement refaites; elles confirment les résultats obtenus avec $CoK\beta$ et $CuK\alpha$ et montrent :

1° L'extrême importance des corrections d'absorption. Celles-ci ont pu être évaluées expérimentalement par comparaison des coefficients de transmission des échantillons et de lames métalliques, et théoriquement en tenant compte de la densité réelle de l'échantillon dilué par la colle qui servait à l'agglomérer.

2° La nécessité d'une évaluation très précise des intensités.

3° L'importance de l'utilisation du spectre dans sa totalité. Le tracé de la courbe log I_c/I_0 en fonction de $\sin^2\theta$, permet de déceler toute erreur dans l'évaluation du coefficient d'absorption, facteur capital au voisinage immédiat de la discontinuité d'absorption du côté des courtes longueurs d'ondes. Notons d'ailleurs que nous n'avons pas tenu compte du facteur de température : son influence est faible pour les couples étudiés, les raies étant voisines dans le spectre, mais pas tout à fait négligeables en regard de la précision de nos mesures que nous pouvons évaluer à ± 10 % en intensité (± 5 % en F) d'après la cohérence finale des résultats.

En conclusion : la formule de Hönl est une approximation suffisante pour les métaux étudiés, et le problème envisagé. L'importance des variations des intensités consécutives à la dispersion anormale permet une utilisation fructueuse de la méthode dans l'étude des oxydes binaires et des mixtes comportant trois cations différents.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213.
(2) M. HUBER, *J. Chim. Phys.*, 57, n° 3, 1960, p. 202.
(3) R. W. JAMES, *The cristalline State*, Ed. Bell Londres II, 1950, Appendice III.
(4) GREENWALD, PICKARD et GRANNIS, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1597.
(5) LENSEN et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1997.

(*E.N.S.C.P. Laboratoire de Chimie minérale B*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude au microscope électronique des plastes de* Laminaria saccharina *L.* Note (*) de Mme **Claire Berkaloff**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les plastes de *Laminaria saccharina* présentent des faisceaux constitués chacun de six lamelles, dont les extrémités montrent que chaque faisceau se compose en réalité de trois saccules accolés, s'étendant sur toute la largeur du plaste.

Les études de microscopie photonique [*voir* bibliographie dans Chadefaud ([1])] ont montré que les plastes des Laminaires étaient discoïdes, en général pariétaux, très nombreux et pigmentés dans les cellules superficielles, plus clairsemés mais présents toutefois dans les tissus profonds.

L'étude au microscope électronique d'exemplaires d'âges variés de *Laminaria saccharina* L., fixés à l'acide osmique, inclus dans l'araldite et, dans certains cas, colorés sur coupes par l'acide phosphotungstique, nous a permis de préciser certains aspects de l'ultrastructure de ces plastes.

S'ils sont assez différents de ceux décrits par Manton ([2]) chez *Scytosiphon lomentarius*, ils présentent par contre une ressemblance frappante avec les images de plastes de *Fucus* données par von Wettstein ([3]), de *Fucus* et de *Vaucheria* publiées par Heitz ([4]). Ils sont absolument dépourvus de grana et simplement constitués de groupes de lamelles dont les profils, souvent plus longs que le plus grand diamètre du plaste, le parcourent d'une extrémité à l'autre et se replient souvent en contournant la périphérie (*fig.* 1, *r* et *r'*). On peut parfois voir un des faisceaux de lamelles se bifurquer en deux identiques (*fig.* 8, *b*). D'autre part, les longs profils qui suivent quelque temps la périphérie du plaste prennent parfois une position plus interne à partir d'un certain niveau (*fig.* 1). L'existence de cette formation périphérique rend difficile l'observation de la membrane limitante du plaste, qui, visible toutefois par endroits (*fig.* 3 et 8, *ml*), paraît constituée par une double membrane comme chez les autres végétaux pourvus de plastes.

Mais, von Wettstein et Heitz distinguent chez les *Fucus* des groupes de quatre lamelles. Or, il est bien visible sur les clichés de *Laminaria* ici présentés que chaque groupe comprend en réalité six lamelles. Toutefois, sur certains clichés, les quatre lamelles centrales sont, presque tout le long de leur parcours, étroitement accolées deux à deux, ce qui donne l'impression de deux lamelles centrales épaisses, flanquées de part et d'autre d'une lamelle fine; cette interprétation rejoint la description donnée par Heitz à propos du *Fucus*. Peut-être la constitution des plastes de *Fucus* et de *Laminaria* est-elle très voisine : en effet, les lamelles épaisses décrites par Heitz pourraient correspondre à deux lamelles minces étroitement accolées : l'auteur signale d'ailleurs lui-même que ces lamelles épaisses

sont par endroits limitées par deux lignes plus denses, et indique de plus que les lamelles les plus externes d'un faisceau sont toujours des lamelles fines.

En outre, nous nous sommes attachée à l'étude des extrémités des profils lamellaires. Nous avons pu constater que, chez *Laminaria*, les six lamelles sont soudées deux à deux à l'extrémité (*fig.* 2 et 4), ce qui fait qu'il est plus juste de considérer chaque groupe comme un ensemble de trois saccules aplatis mais de grande surface, et étroitement accolés (« disques » des auteurs de langue anglaise).

L'existence de ces saccules chez *Laminaria* vient à l'appui de l'opinion, exprimée par Sager et Palade ([5]), selon laquelle elles représentent une structure de base des plastes dans les différents groupes de végétaux chlorophylliens. En effet, Sager et Palade retrouvent chez *Chlamydomonas* cette structure déjà mise en évidence dans de nombreux végétaux supérieurs et notent qu'elle existe donc au moins dans deux phylums très différents. Sa présence chez *Laminaria* nous permet d'ajouter à cette liste l'important phylum des Phéophycées.

D'autre part, la différence de constitution entre les plastes des cellules de la région médullaire et ceux des cellules corticales de *Laminaria saccharina* L. met en évidence une fois de plus les rapports étroits qui existent entre la structure lamellaire des plastes et la fonction chlorophyllienne. En effet, le nombre de faisceaux de saccules est assez faible dans les plastes des cellules axiales : parfois réduit à deux (*fig.* 5) il dépasse rarement cinq ou six, et les faisceaux sont toujours assez écartés les uns des autres. Dans les cellules de l'écorce interne ils sont déjà beaucoup plus proches. Enfin, dans les plastes situés très près de la surface de l'algue, ils sont extrêmement nombreux et laissent peu d'espace entre eux. Ces différences, déjà bien marquées chez les échantillons jeunes, s'accusent encore chez les Laminaires adultes. Chez ces dernières, le nombre de groupes de lamelles reste faible dans les plastes des cellules axiales alors qu'il peut atteindre 25 à 30 dans ceux de la région périphérique (*fig.* 9).

Une autre différence assez nette existe d'ailleurs entre ces deux types de plastes : dans ceux des cellules axiales ou même de l'écorce interne, les

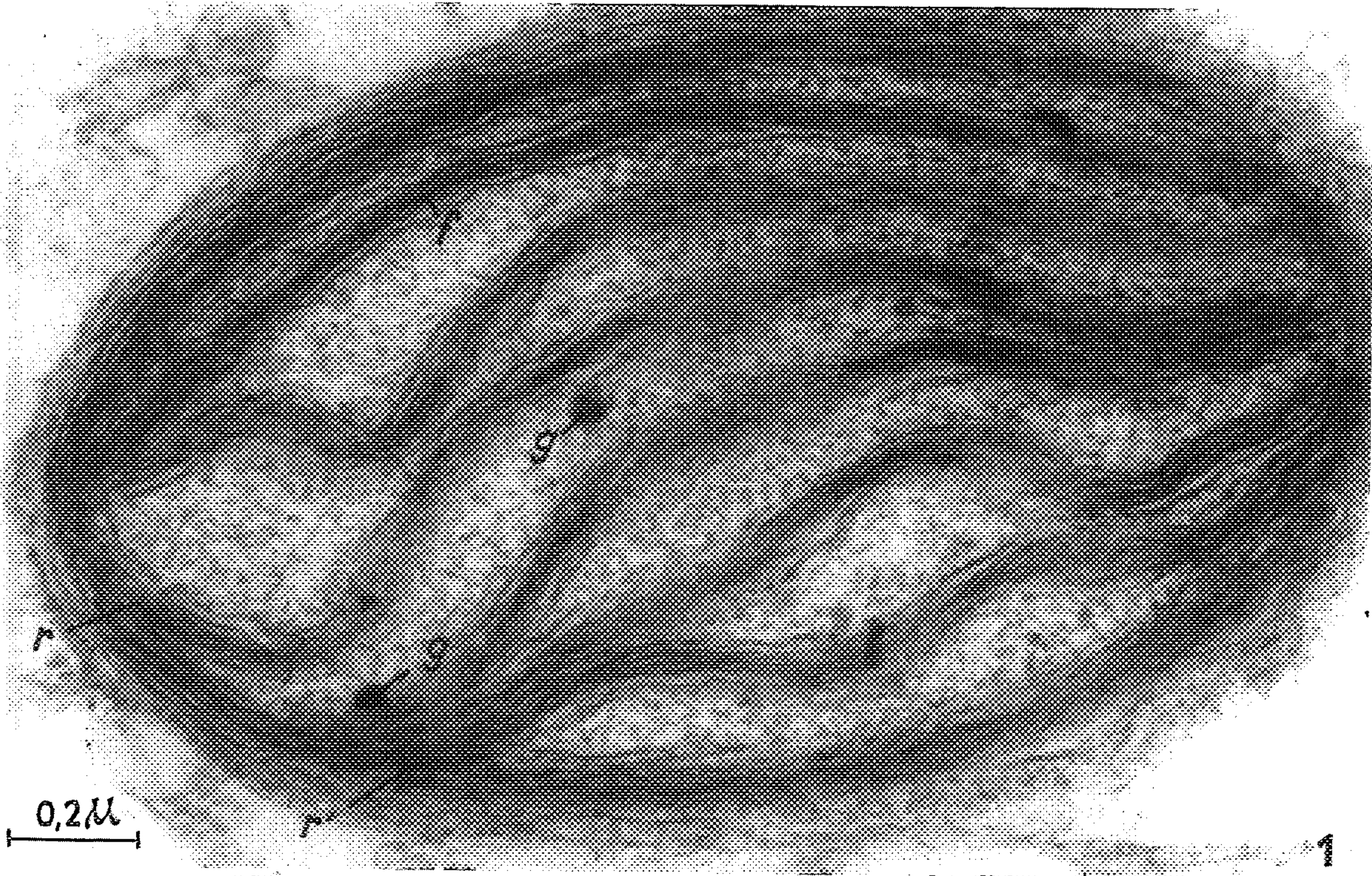
EXPLICATION DES FIGURES.

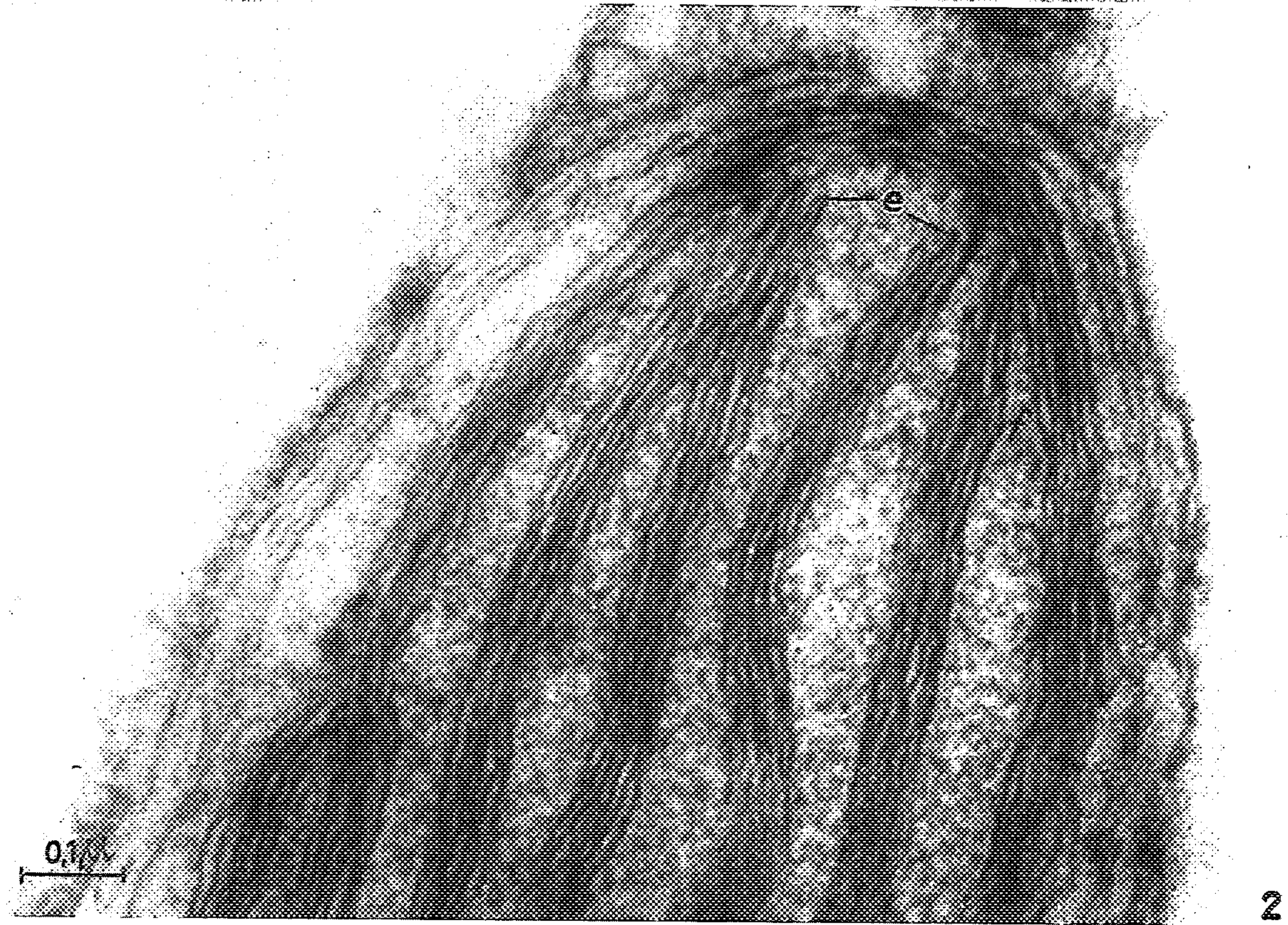
Fig. 1. — Plaste appartenant à une cellule de l'écorce interne. Les faisceaux de six lamelles (*f*) sont bien visibles ainsi que les granulations lipidiques (*g*). En *r* et *r'*, on voit des faisceaux médians se replier et devenir périphériques (G × 75 000).

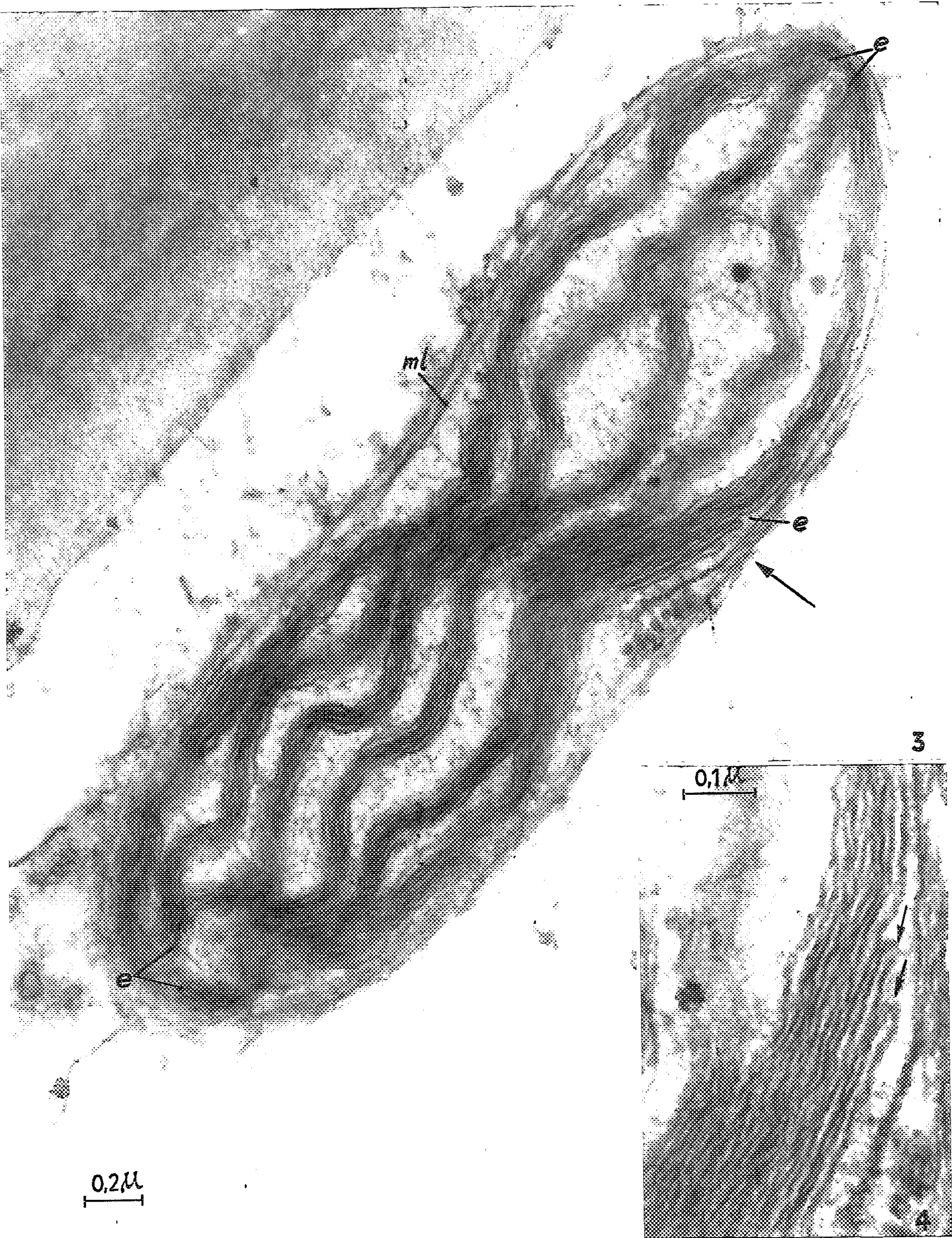
Fig. 2. — Un plaste de même type, plus grossi : la réunion deux par deux des lamelles à leur extrémité s'observe en *e*. Un faisceau de lamelles *f* suit la périphérie du plaste (G × 120 000).

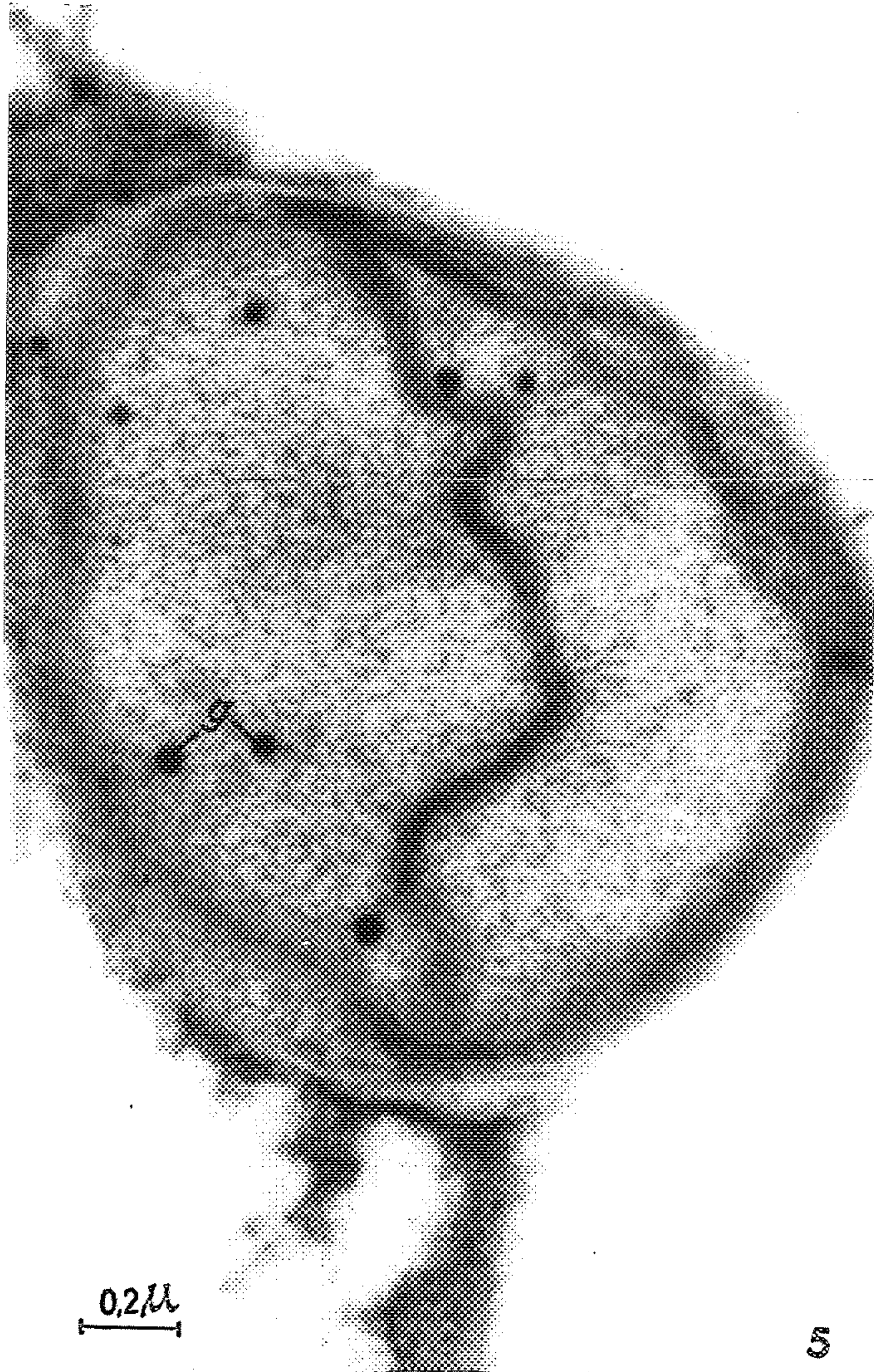
Fig. 3. — Plaste de la même zone : en *e*, extrémités de saccules; *ml*, membrane limitante du plaste; *g*, granulation lipidique (G × 50 000).

Fig. 4. — Détail de la région indiquée par la flèche sur la figure 3. On remarque les extrémités aveugles de trois saccules (G × 120 000).

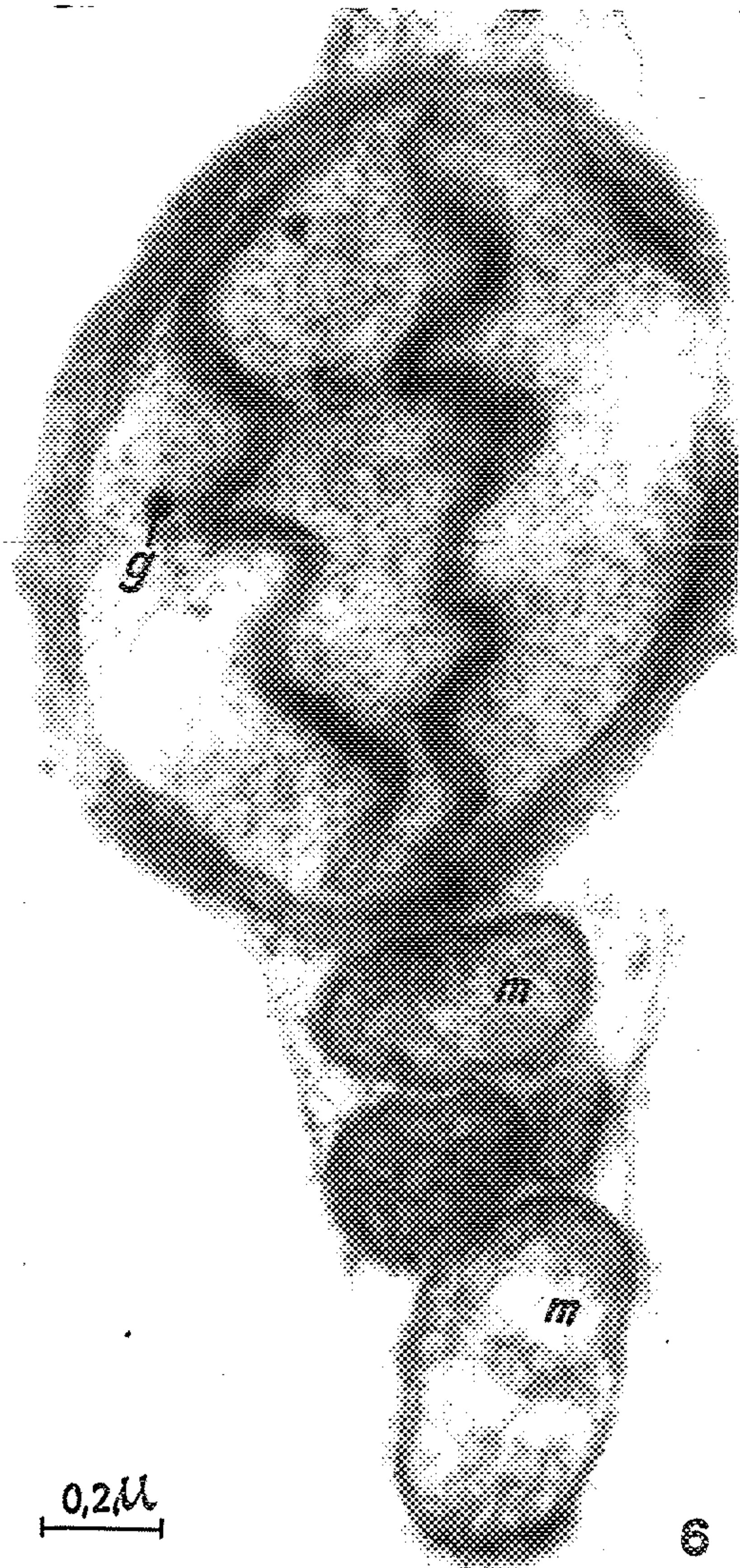

r
g
g
r
r
0,2μ
1


e
0,1μ
2

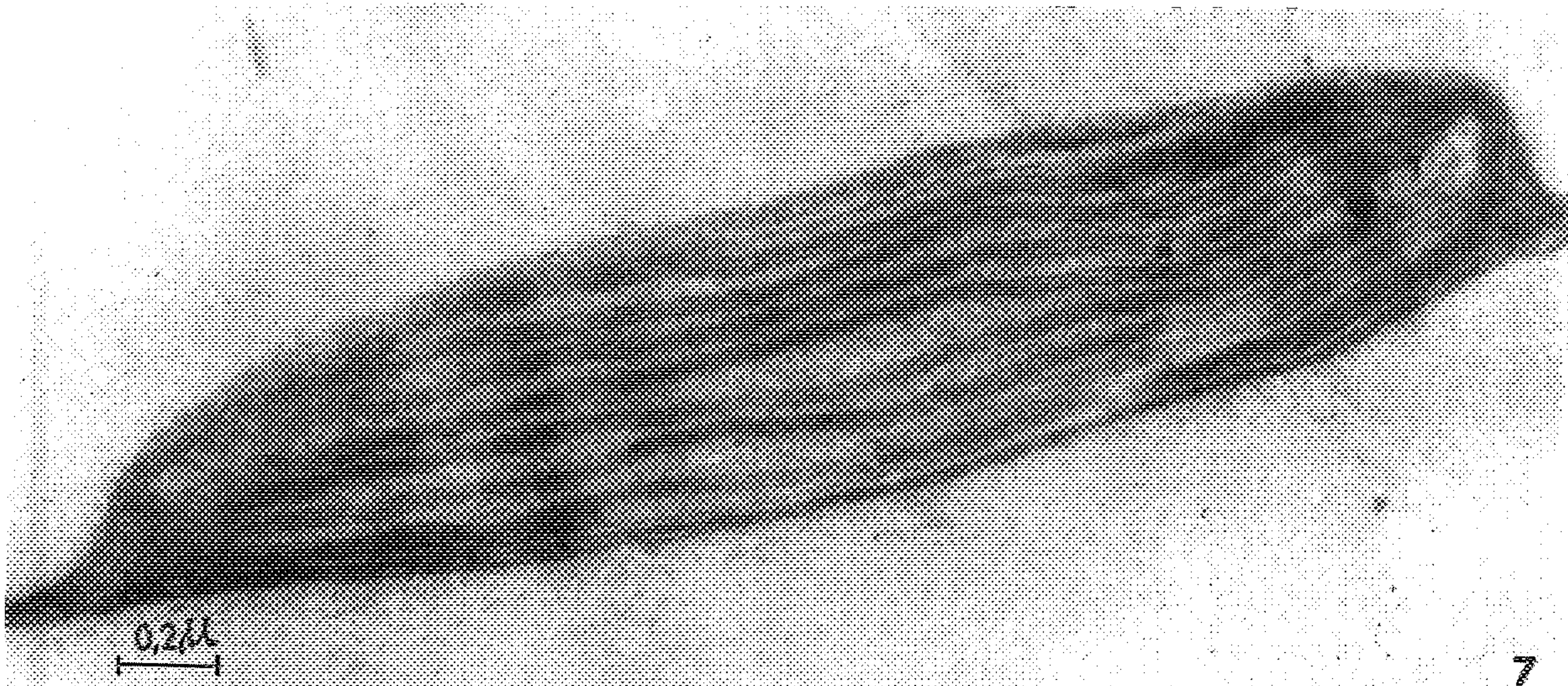

e
ml
e
e
0,2μ
3
0,1μ
4



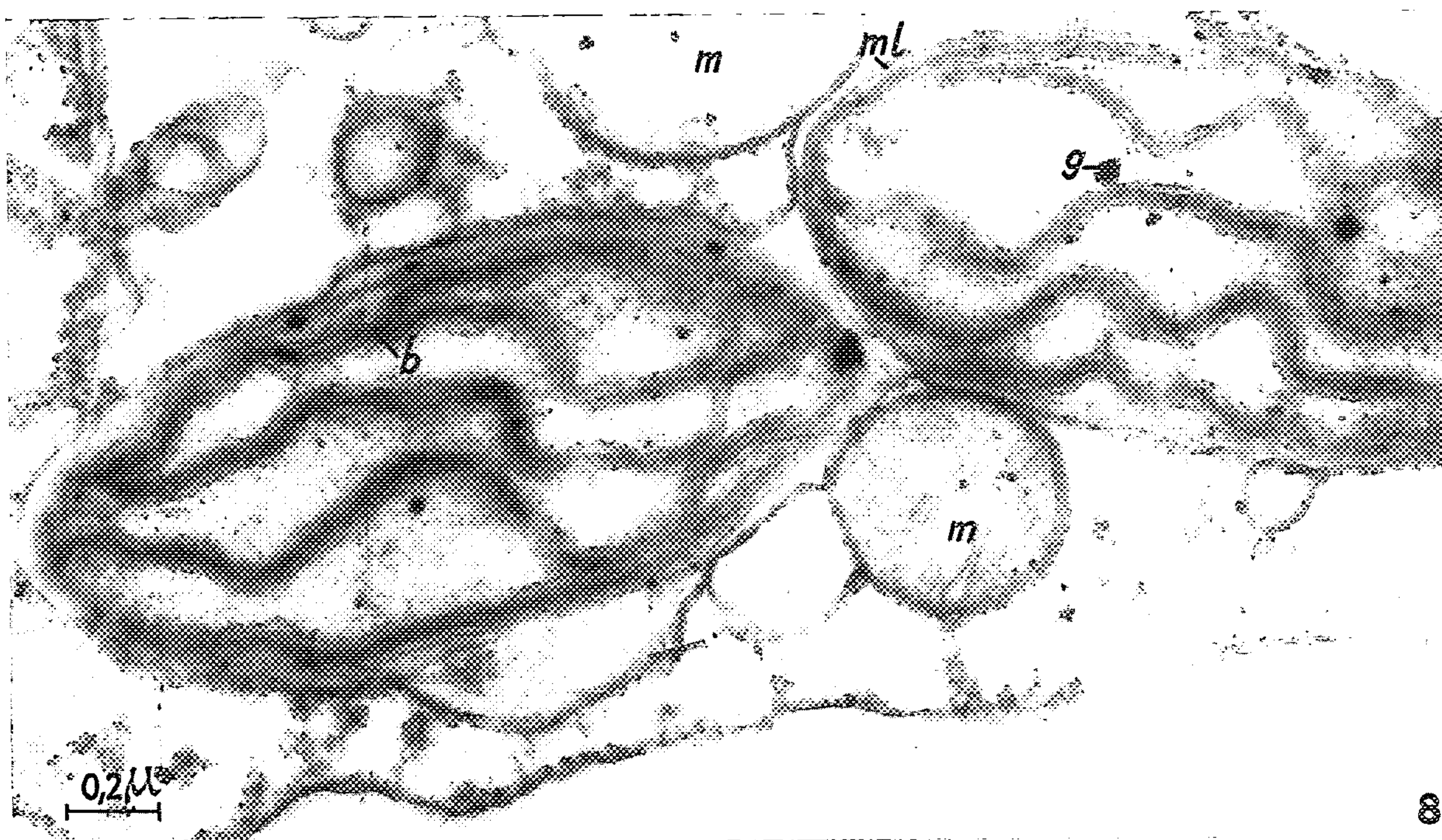
g
0,2 μ
5



g
m
m
0,2 μ
6



0,2 μ
7


m
ml
g
b
m
0,2 μ
8

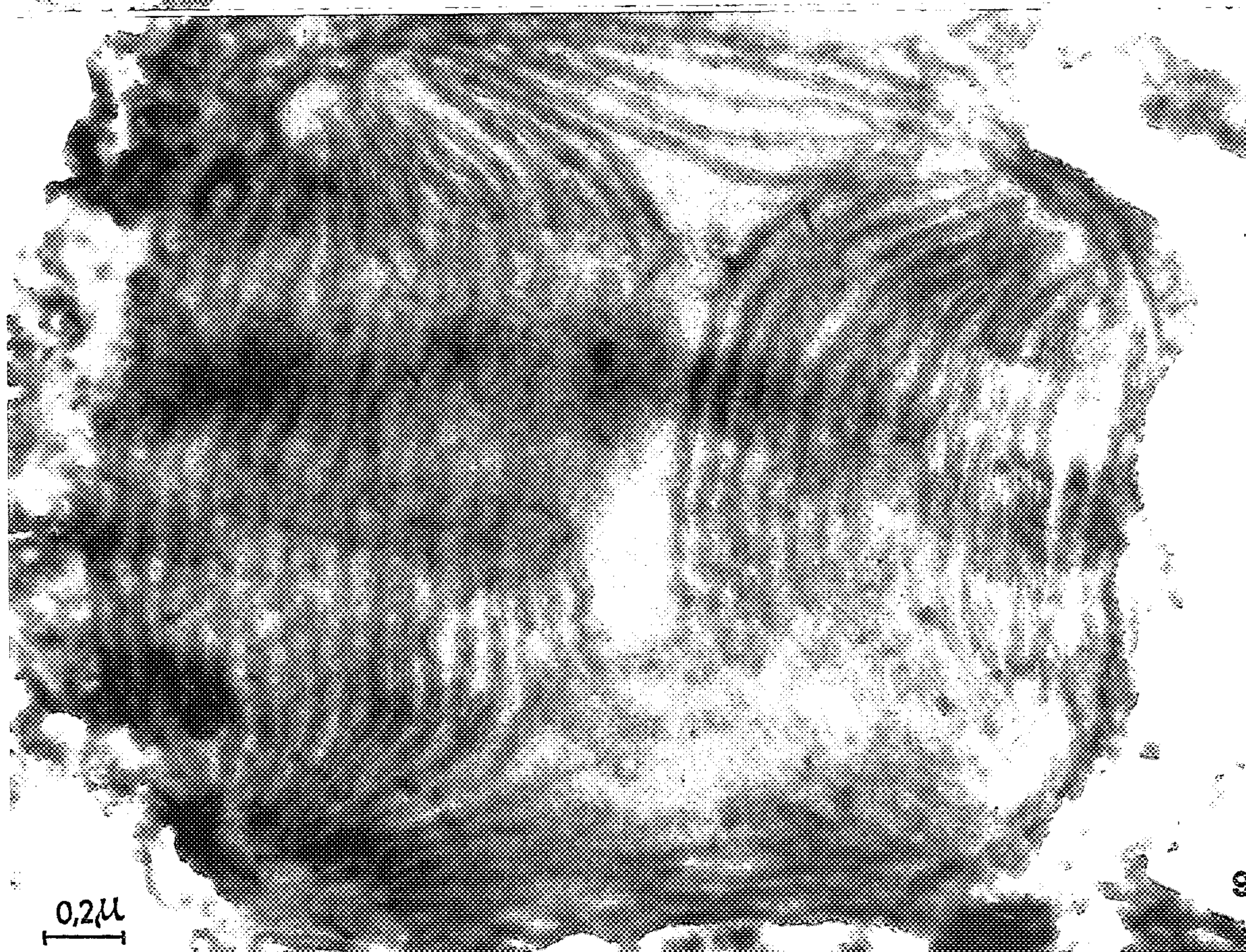

0,2 μ
9

Fig. 5 et 6. — Deux plastes des cellules internes : le nombre de faisceaux de saccules est très faible, un faisceau fait le tour du plaste. *g*, granulations lipidiques; *m*, mitochondries (G × 50 000).

Fig. 7. — Un plaste dans une cellule très vacuolisée de l'écorce interne. Le plaste, pariétal, en forme de disque très plat, est ici coupé perpendiculairement à son plan d'aplatissement. Les saccules sont parallèles à ce plan et très aplatis, si bien que l'espace clair le plus apparent est intersacculaire (G × 50 000).

Fig. 8. — Deux plastes de l'écorce interne : en *ml* la membrane limitante du plaste est bien visible; en *b* un faisceau de lamelles se bifurque; *m*, mitochondries; *g*, granulation lipidique (G × 50 000).

Fig. 9. — Un plaste dans une cellule périphérique d'une Laminaire adulte : faisceaux de saccules très nombreux et très serrés (G × 50 000).

lamelles sont, dans chaque groupe, relativement distantes les unes des autres (600 Å pour l'ensemble d'un faisceau), ce qui permet de préciser facilement la structure de chaque faisceau. Au contraire, dans la zone corticale, elles sont plus étroitement jointives (300 Å seulement pour un faisceau) et sont alors beaucoup plus difficiles à distinguer.

Les groupes de disques empilés sont séparés par la substance fondamentale du plaste, plus ou moins abondante selon le nombre de piles, mais renfermant toujours des granules très denses, sans doute de nature lipidique et probablement très riches en caroténoïdes. Ces inclusions sont d'aspect identique à celles qu'on trouve habituellement dans tous les plastes des végétaux supérieurs. Il semble donc qu'elles soient l'un des critères les plus généraux de détermination des plastes.

Il serait intéressant de pouvoir étudier le mode de différenciation de ces plastes et la façon dont se forment ces saccules et dont ils évoluent. Mais jusqu'à maintenant, bien que nous ayons fixé des échantillons très jeunes de *Laminaria saccharina* (2 à 3 cm de longueur totale) nous n'avons pu observer que des plastes déjà très différenciés.

Remarquons en terminant que le pigment surnuméraire, la fucoxanthine, n'apparaît pas dans nos préparations. Ce pigment n'est en effet probablement pas fixé par les méthodes jusqu'ici employées, mais diffuse immédiatement dans les liquides de fixation.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) M. CHADEFAUD, *Rev. algolog.*, 8, 1934-1939, p. 1-286.
(2) I. MANTON, *J. Exp. Bot.*, 8, 1957, p. 294-303.
(3) D. VON WETTSTEIN, *Naturforsch.* B, 9, n° 7, p. 476-481.
(4) E. HEITZ, *Zeitschr. Zellforsch.*, 53, 1961, p. 444-448.
(5) R. SAGER et G. E. PALADE, *J. B. B. C.*, 3, n° 3, 1957, p. 463-488.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Ontogénie du méristème apical de* Sinapis alba *L.* (*Crucifères*) *depuis la graine jusqu'à l'édification de l'inflorescence.* Note (*) de M. **Georges Bernier**, présentée par M. Lucien Plantefol.

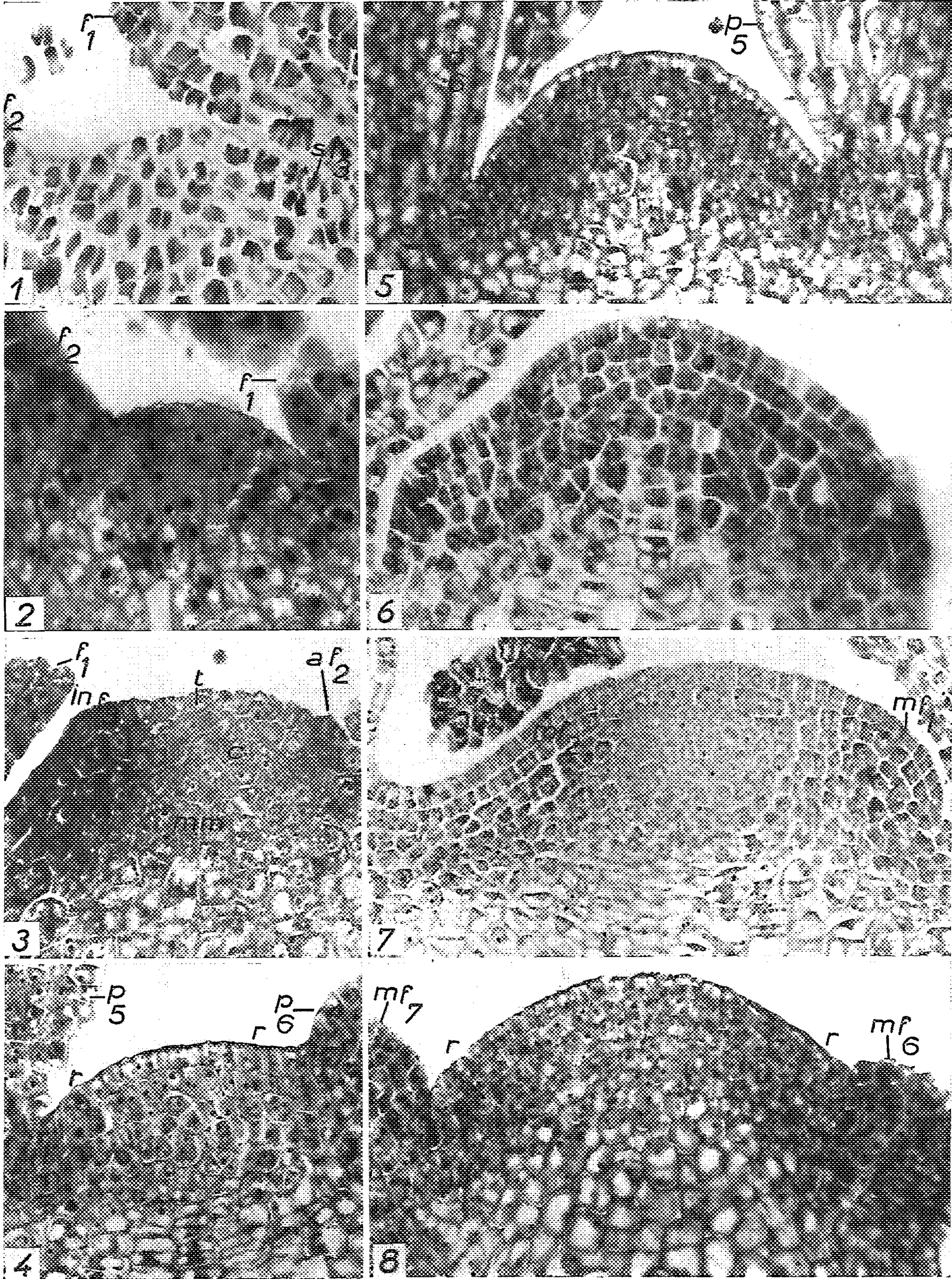
L'ontogénie du méristème de *Sinapis alba* se fait en quatre phases. Après la phase d'hydratation, la phase végétative est caractérisée par l'activité latérale d'un anneau initial. Elle est suivie d'une phase préflorale très courte où l'apex se dédifférencie et grossit. Une zonation nouvelle réapparaît lors de la phase reproductrice suggérant un fonctionnement assez semblable à celui d'un anneau initial.

Le méristème apical de *Sinapis alba* a été étudié sur des plantes cultivées dans le phytotron de Liège. Les conditions écologiques réalisées étaient les suivantes : 20°C, 80 % d'humidité relative de l'air, 16 h journalières de lumière artificielle, d'intensité égale à 5 000 lx, donnée par des tubes Phytor C. R. H. Lg. Dans ces conditions, le cycle vital complet est extrêmement court : les plantes initient une dizaine de feuilles alternes durant les 10 premiers jours, puis sont mises à fleurs entre le 11e et le 13e; leur taille atteint alors seulement une dizaine de centimètres et, seuls, les cotylédons et les deux premières feuilles sont étalés. L'apparition des boutons floraux et l'ouverture des fleurs a lieu durant le premier mois de culture.

Dans la graine sèche, l'apex montre, sur le même diamètre, deux ébauches foliaires et, sur le diamètre perpendiculaire, le soubassement de la 3e feuille. La coloration au vert de méthyle-pyronine permet de distinguer déjà une

Explication des figures (G × 290).

Fig. 1 (Test de Brachet) : Apex dans la graine sèche montrant deux ébauches foliaires, *f* 1 et *f* 2, et une faible zonation marquée par l'affinité pour la pyronine du soubassement de la 3e feuille (*sf* 3). — Fig. 2 (Navachine, hématoxyline) : Apex durant la phase d'hydratation. Nucléoles de très fort diamètre mais cependant plus volumineux sur les flancs qu'au centre. — Fig. 3 (Test de Brachet) : Initiation de la 3e feuille (*in f* 3) dans un apex de 3 jours. Zone organogène très riche en ARN; zone axiale pauvre en ARN. A l'aisselle (*af* 2) de la 2e feuille une zone de régénération possède une teneur moyenne en ARN. Région centrale constituée d'une *tunica* (*t*) bisériée, de quelques cellules de *corpus* (*c*) et d'une ébauche de méristème médullaire (*mm*). — Fig. 4 (Navachine, hématoxyline) : Régénération latérale (*r*) de l'apex par mitoses anticlines à l'aisselle des primordiums de rang 5 et 6 (*p* 5 et *p* 6). Vacuolisation importante des cellules tunicales axiales et présence de quelques mitoses à la base du *corpus* et sur les bords de l'anneau initial. — Fig. 5 (Navachine, hématoxyline) : Repos relatif succédant à la régénération d'un apex après la surrection de *p* 5 et de *p* 6. Assise tunicale superficielle fortement vacuolisée sur toute son étendue. — Fig. 6 (Navachine, hématoxyline) : Apex à la fin de la phase préflorale. Quatre assises régulières. Accroissement en largeur et en hauteur de l'apex. — Fig. 7 (Test de Brachet) : Initiation des premiers méristèmes floraux (*mf* 1, *mf* 2) par des mitoses périclines de la 3e assise, et forte teneur en ARN de cette zone organogène. Réveil d'une zonation rappelant celle observée dans les apex végétatifs (voir *fig.* 3). — Fig. 8 (Navachine, hématoxyline) : Régénération latérale (*r*) de l'apex reproducteur par mitoses anticlines situées à l'aisselle des méristèmes floraux 6 et 7 (*mf* 6 et *mf* 7).


f 1
f 2
s 3
1
p 5
5
f 2
f 1
2
6
f 1
in f
t
a f 2
c
mm
3
mf 1
7
p 5
p 6
r
r
4
mf 7
r
r
mf 6
8

faible zonation : les zones latérales et, particulièrement le 3e soubassement (*fig.* 1, *sf* 3), sont plus riches en acides ribonucléiques (ARN) que la zone axiale. Les nucléoles sont également plus volumineux dans les cellules des flancs (2,5 μ de diamètre) que dans les cellules axiales (1,7 μ).

Pendant les 13 jours qui suivent, c'est-à-dire jusqu'à la formation de l'inflorescence terminale, le méristème de *Sinapis* passe par quatre phases bien distinctes.

Au cours de la phase d'hydratation (1er et 2e jours), aucun changement morphologique n'affecte l'apex où l'activité mitotique reprend lentement à la base des deux premières feuilles et dans les parties hautes de la moelle. L'hydratation rapide des cellules est marquée par un grossissement important des nucléoles qui demeurent cependant plus volumineux dans les zones latérales de l'apex (3,2 μ de diamètre contre 2,6 μ dans la zone axiale dans le cas de la figure 2). Les grains d'aleurone, qui encombraient les cellules entourant le point végétatif, sont dissous progressivement et redeviennent des vacuoles.

La reprise d'une activité mitotique intense, dès le 3e jour, indique le début de la phase végétative. A ce stade, l'apex montre dans la zone axiale une *tunica* bisériée (*fig.* 3, *t*) et quelques cellules de *corpus* (*c*) dont l'affinité pour la pyronine après le test de Brachet est très faible. Au-dessous, le méristème médullaire (*mm*) est à peine ébauché.

De nombreuses divisions cellulaires ont lieu dans l'assise sous-épidermique au niveau du 3e soubassement et sont périclines. Elles soulèvent le 3e initium foliaire (*fig.* 3, *in f* 3) dont les cellules s'enrichissent spécialement en ARN tandis qu'à l'aisselle *af* 2 de la feuille de rang 2 quelques cellules ont une teneur en ARN plus forte que dans la zone axiale. Peu après, l'initium de la 4e feuille apparaît en regard du 3e primordium sur l'axe perpendiculaire aux deux premières feuilles. Une dizaine de feuilles seront ainsi successivement formées par chacun des deux centres générateurs à partir du 3e au 9e à 12e jour.

Après la surrection d'un primordium, et dès que la hauteur de celui-ci est de 20 μ environ (*fig.* 4, *p* 6), le méristème apical, entamé par cette surrection, se régénère à l'aisselle du nouvel organe par de nombreuses mitoses anticlines (*fig.* 4, *r*, régénération avancée à l'aisselle de *p* 5 et débutant à l'aisselle de *p* 6).

A la suite de cette régénération, l'apex reprend ses dimensions maximales (*fig.* 5) et l'activité mitotique se ralentit : c'est une période de *repos relatif* [G. Bersillon ([1])].

Le méristème montre, *dans cet état*, l'assise tunicale superficielle vacuolisée *sur les flancs* comme au centre (*fig.* 5). Ce fait, constamment observé, traduit la différenciation extrêmement rapide caractéristique de ce végétal. Cependant la vacuolisation est plus accentuée dans les cellules apicales axiales que dans les cellules des flancs lors de l'initiation et de la régénération (*fig.* 4). De même, le chondriome est sensiblement punctiforme dans

les cellules latérales et plutôt filamenteux dans les cellules axiales. De petits plastes existent fréquemment dans la zone centrale, mais rarement dans les parties latérales.

Ces faits nous permettent de conclure à l'*activité latérale d'un anneau initial typique et particulièrement bien marqué durant la phase végétative*.

Une phase de très courte durée débute alors vers le 9e à 12e jour. Elle est caractérisée par l'arrêt de l'initiation foliaire et par la présence de mitoses dans la zone axiale (*fig.* 6). Le déclenchement de cette nouvelle activité prolifératrice uniformément répartie estompe pour un temps la zonation végétative, et la teneur en ARN est alors élevée et presque homogène. Le nombre d'assises cellulaires augmente (quatre assises dans la figure 6). Les dimensions de l'apex, assez constantes durant la phase végétative, s'accroissent tant en largeur qu'en hauteur. Ces deux faits sont liés, la formation d'assises particulièrement régulières résultant d'une croissance anticline intense et soudaine. C'est la préfloraison.

Peu après, la phase reproductrice débute. Trois centres générateurs de méristèmes floraux apparaissent latéralement sur l'apex. Deux sont à peu près diamétralement opposés, et le troisième à une distance angulaire voisine de 90°. Chacun d'eux initie successivement un méristème floral (*fig.* 7, *mf* 1 et *mf* 2) par des mitoses périclines des 3e et 4e assises tunicales. La richesse en ARN des lieux d'initiation est grande par rapport à celle des cellules axiales qui se sont à nouveau différenciées (*fig.* 7). L'apex, entamé par l'initiation des méristèmes floraux (*fig.* 8), se régénère par des mitoses anticlines localisées dans les assises tunicales à l'aisselle de ces méristèmes. L'initiation des méristèmes floraux, suivie d'une restauration latérale de l'apex, se poursuit ainsi à un rythme accéléré jusqu'à la mort de la plante. *Il n'existe pas de période de repos relatif* contrairement au fonctionnement de l'anneau initial végétatif.

L'activité organogène et régénératrice de flanc dans l'apex reproducteur évoque donc l'existence d'une sorte *particulière* d'anneau initial.

L'évolution histologique du méristème de *Sinapis*, semblable à celle décrite par A. Lance-Nougarède ([2]) pour une autre Crucifère, apporte cependant un fait supplémentaire : l'existence d'une phase de préfloraison marquée par une dédifférenciation notable de l'apex. Le type *Sinapis* se rattache ainsi aux types plus classiques décrits par R. Buvat ([3]), A. Lance ([4]) et A. Lance et P. Rondet ([5]).

(*) Séance du 24 avril 1961.
([1]) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 16, 1955, p. 226-443.
([2]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 924.
([3]) *Ann. Biol.*, 31, 1955, p. 596-656.
([4]) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 18, 1957, p. 91-421.
([5]) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3177.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure et Centre de Recherches des Hormones végétales de l'I.R.S.I.A., Liège.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Origine histologique des premières fibres de la tige du Lin.* Note (*) de M. JEAN JACQUEMART et M[lle] MADELEINE FOURCROY, présentée par M. Roger Gautheret.

L'utilisation d'un colorant sélectif, dans l'étude de l'ontogénie des fibres de Lin, permet de préciser la position du tissu fibreux par rapport aux premiers tubes criblés. Pour traduire l'ensemble des caractères mis en évidence sur l'origine des fibres, il est proposé ici de désigner ces éléments de soutien de la tige sous le vocable de fibres extralibériennes ou périlibériennes.

L'origine histologique des fibres du Lin a fait l'objet de nombreuses discussions. La présente Note s'appuie sur des études récentes permettant de désigner plus correctement des éléments fibreux dont l'origine corticale ou péricyclique ne peut plus être admise.

Les travaux de K. Esaü (1), sur la différenciation des éléments vasculaires dans le point végétatif du Lin, définissent les fibres comme des éléments du protophloème, dont le développement en diamètre et en longueur s'exercerait aux dépens des premiers tubes criblés matures, en provoquant leur disparition par écrasement progressif et complet (oblitération). Après cet effacement du protophloème, se trouverait alors substitué un tissu homogène, composé d'une seule sorte de cellule : les jeunes fibres. Chodat et Dang (2) remarquent cependant que les conclusions de K. Esaü ne montrent pas comment peut s'organiser la structure caractéristique de la membrane fibreuse, au cours de la dégénérescence et de la résorption des premiers tubes criblés.

Nous avons repris l'étude de l'ontogénie des fibres du Lin pour préciser la nature et le mode de développement du faisceau fibreux sur la variété textile Wiera (*Linum usitatissimum* L.). Les premières fibres apparaissent immédiatement à l'intérieur d'une couche de cellules qui limitent le parenchyme cortical, et auxquelles, pour des raisons morphologiques et fonctionnelles, on donne souvent le nom d' « endoderme physiologique » (3). Les rayons de parenchyme qui séparent les faisceaux fibreux viennent s'emboîter sur cet endoderme physiologique et, avec lui, délimitent des secteurs qui rassemblent radialement et successivement les éléments suivants : xylème, zone génératrice, tubes criblés et fibres (*fig.* 1 *a*).

Si l'apparition des premières fibres aux dépens de cellules plus externes que le phloème est ainsi bien établie, l'utilisation d'un colorant spécifique introduit par S. Rivière (4) permet de vérifier leur nature histologique, en montrant que, dès l'origine, les fibres actuelles ou futures constituent des îlots homogènes, distinctement localisés à l'extérieur des premiers tubes criblés, et séparés entre eux par les rayons du parenchyme interfasciculaire.

Sur des coupes de tige effectuées immédiatement sous le méristème apical, les différenciations trop peu avancées ne permettent pas encore

l'identification précise des divers tissus, tandis que le noir Columbia fait ressortir les limites du parenchyme cortical, les rayons interfasciculaires et la zone des premiers tubes criblés. On remarque alors, nettement dessinés, des faisceaux de cellules, isolés par des rayons, dont la distribution atteste qu'il s'agit des futures fibres (*fig.* 2). Ainsi la sélectivité du colorant conduit à déceler, dès sa formation, le tissu dont le développement ultérieur aboutira

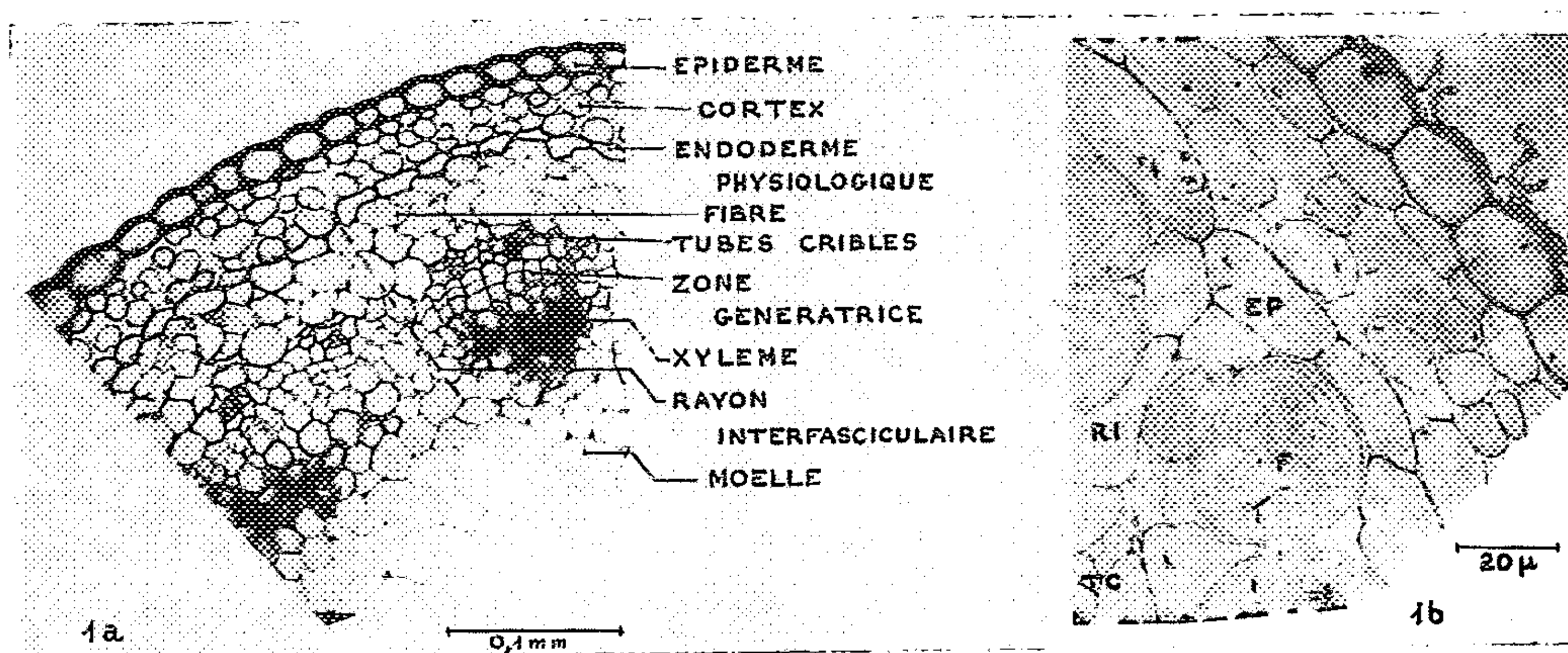


Fig. 1 *a*. — Structure de la tige du Lin montrant le début de la formation des jeunes fibres. Leur emplacement est limité extérieurement par l'endoderme physiologique, intérieurement par les tubes criblés et radialement par les rayons interfasciculaires.

Fig. 1 *b*. — L'examen, au microscope électronique, permet de mettre en évidence les positions respectives des premières fibres (F) et des premiers tubes criblés (TC). Remarquer la zonation de la membrane et la dimension des jeunes fibres ainsi que l'emboîtement caractéristique du rayon interfasciculaire (RI) sur l'endoderme physiologique (EP).

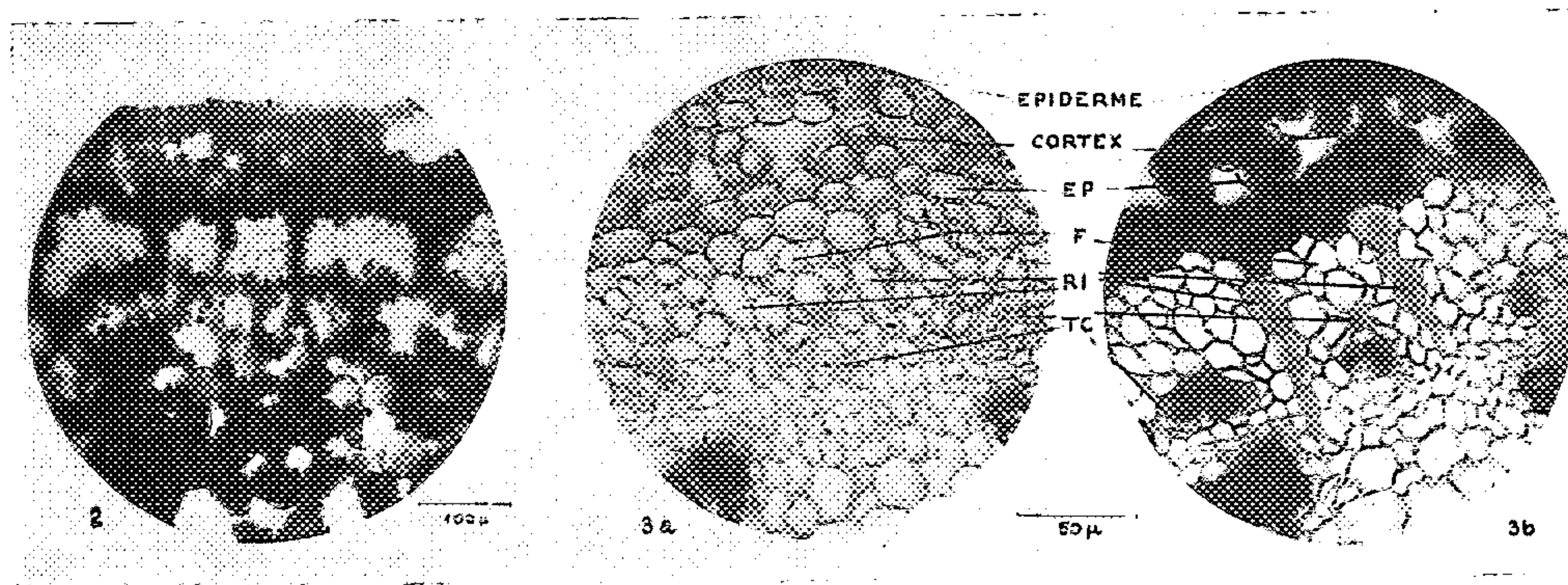


Fig. 2. — Coupe sous la zone du méristème apical colorée au noir Colombia. Les futurs faisceaux fibreux sont nettement délimités : amas nacrés.

Fig. 3 *a*. — Coupe à 1/5ᵉ de millimètre en dessous de — 2. Première différenciation des faisceaux libéroligneux.

Fig. 3 *b*. — Même sujet après coloration. Les éléments de l'endoderme physiologique (EP) et des tubes criblés (TC) délimitent le parenchyme fibreux (F), apparaissant en clair entre les rayons interfasciculaires (RI), avant tout développement caractéristique des parois des fibres.

aux fibres. Ce tissu est homogène; or les premiers tubes criblés apparaissent dans une zone nettement plus interne que le parenchyme fibreux comme le montrent les coupes effectuées quelques 1/10e de millimètre en dessous de la zone méristématique (*fig.* 3 *a* et 3 *b*).

Ces observations sont confirmées par l'examen au microscope électronique de tissus jeunes; les premières fibres, nettement différenciées, sont toujours situées contre l'endoderme physiologique et extérieurement par rapport au phloème primaire. Le développement de ces fibres ne peut donc écraser des tubes criblés qui n'existent pas à leur niveau et dont, *a fortiori*, on ne peut retrouver la trace dans la couronne fibreuse (*fig.* 1 *b*).

Topographiquement associées au phloème, mais nettement situées dans une zone plus externe que les premiers tubes criblés, les fibres devraient recevoir la désignation précise de « fibres extralibériennes ou périlibériennes ». En effet, le mot « fibre », employé seul, reste équivoque et insuffisant, en raison des nombreuses acceptations qu'il comporte. Si le terme précis de phloème doit être utilisé de préférence à celui de liber, les adjectifs « extralibériennes ou périlibériennes » peuvent néanmoins être conservés pour marquer les positions respectives des tubes criblés et des fibres qu'ils caractérisent parfaitement.

Cette désignation a d'autre part l'avantage de rester proche de l'expression « fibres libériennes » (bast fibers) utilisée dans la littérature technique textile comme dénomination générale pour l'ensemble des fibres extraites de la lanière externe des tiges et des feuilles, sans distinction d'origine (cortex, péricycle, phloème). Ces précisions pourraient être exploitées avec profit dans le domaine de la sélection des lins à fibres.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) K. Esaü, *Vascular differentiation in the vegetative shoot of Linum* (*Amer. J. Bot.*, III. *The origin of the bast fibers*, 30, 1943, p. 579).

(2) F. Chodat et K. D. Dang, *Modifications tissulaires provoquées par l'effeuillage chez le Lin.* Commémoration Leo Errera, Université libre de Bruxelles, 10-12 septembre 1958, p. 63.

(3) M. Fourcroy, *Travaux pratiques de Biologie végétale*, Hermant, Paris, 1958, p. 72.

(4) S. Rivière, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1991.

(*Laboratoire de Physique, I. T. F.*, 59, *rue de la Faisanderie, Paris*, 16e
et *Laboratoire de Botanique, S. P. C. N., Section C*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude comparée du métabolisme des acides aminés libres chez les Pommes de terre saines et atteintes du virus de l'enroulement.* Note (*) de MM. **Étienne Perdrizet** et **Claude Martin**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les variations du métabolisme des acides aminés ont été étudiées chez les Pommes de terre saines et atteintes du virus de l'enroulement. Des différences importantes ont été observées dans le métabolisme de la sérine, de la proline, de l'acide γ-aminobutyrique et de l'acide aspartique.

Dans une précédente Note [1], nous avons étudié les variations du métabolisme des sucres provoquées par le virus de l'enroulement chez la Pomme de terre. Mais les sucres ne sont pas les seuls composés de la plante dont le métabolisme soit affecté par la synthèse du virus. Celle-ci modifie également le métabolisme d'autres composés fondamentaux tels que les acides aminés.

Peu d'auteurs se sont intéressés jusqu'ici aux variations du métabolisme des acides aminés chez la Pomme de terre atteinte du virus de l'enroulement. Il faut citer toutefois, Allison [2], qui, en 1953, a mis en évidence une accumulation d'acide glutamique et de glutamine dans les tubercules des plantes enroulées. Mais, à notre connaissance, aucun travail n'a été publié sur le métabolisme des acides aminés des feuilles et des tiges des pommes de terre attaquées par ce virus.

Nous avons utilisé, comme pour l'étude des sucres, un traceur radioactif, le carbone 14. Il a été fourni aux plantes sous forme de $^{14}CO_2$ pendant 5 mn et métabolisé par celles-ci pendant 15 mn. Les techniques d'extraction ont été les mêmes que celles décrites précédemment [1]. Les acides aminés libres, retenus sur résine échangeuse de cations (Permutite 50), ont été élués par une solution d'ammoniaque normale, chromatographiés sur papier et dosés selon la technique de Thompson, Zacharius et Steward, reprise et améliorée par Minoret [3]. Leur radioactivité a été mesurée avec un compteur Geiger type L.C.T.

Dosage et mesure de la radioactivité des acides aminés de Pommes de terre saines et atteintes d'enroulement (variété Ultimus).

	Quantité dosée en microgrammes pour 1 g de poids frais.					Radioactivité comptée en nombre de coups par minute, pour 1 g de poids frais.				
	Acide aspartique.	Acide glutamique.	Sérine.	Alanine.	Acide γ-aminobutyrique.	Acide aspartique.	Acide glutamique.	Sérine.	Alanine.	Acide γ-aminobutyrique.
Plante saine	137,5	230	76	76	53	350	200	2 050	2 350	50
Plante enroulée	Traces	131,5	Traces	116	127	–	150	–	2 500	300
$\frac{\text{Plante enroulée}}{\text{Plante saine}} \times 100$	<1	57	<1	153	240	–	75	–	106	600

Les essais ont été effectués à différentes époques, en 1959 et 1960, sur plusieurs variétés de pommes de terre (Ultimus, Bintje, Claudia et Voran). Les mêmes plantes, qui servirent à l'étude des glucides ont été utilisées ici.

Nous donnons ci-dessus les résultats les plus nets qui ont été obtenus pour cinq acides aminés dans un essai effectué sur la variété Ultimus.

De l'examen de ce tableau et de la comparaison avec les résultats des essais faits sur d'autres variétés, il ressort les points suivants :

— une diminution très nette de la teneur en *sérine*, chez les plantes atteintes d'enroulement. Si elle n'est pas toujours aussi importante, cette variation se retrouve cependant dans tous les essais (de 10 à 100 %);

— une diminution de la teneur en *acide aspartique*; cette variation semble moins caractéristique que la précédente : elle est cependant de 25 à 90 %, dans cinq essais sur six. Dans la variété Voran, on trouve une teneur plus forte en acide aspartique chez les plantes malades, mais cette exception peut être en relation avec la moins grande sensibilité de cette variété à la maladie;

— une augmentation très importante de la teneur en *acide γ-amino-butyrique* : on en trouve deux à trois fois plus chez les plantes malades dans la plupart des essais. Dans l'essai effectué sur la variété Bintje, si la teneur en acide γ-aminobutyrique est semblable chez les plantes saines et malades, la mesure de sa radioactivité permet par contre de voir que la synthèse de cet acide a été, dans les conditions de l'expérience, beaucoup plus forte chez les plantes atteintes d'enroulement.

Cette synthèse accrue ne semble pas liée à une diminution de la teneur en acide glutamique, car les variations de cette dernière sont très irrégulières dans les différents essais.

D'autres variations importantes sont apparues du cours de cette étude. Elles n'ont pu être évaluées avec précision, ces acides aminés étant difficiles à doser par la méthode colorimétrique indiquée et leur radioactivité nulle n'apportant aucune donnée complémentaire.

Il semble bien, cependant, que l'accumulation de *proline*, soit un des phénomènes caractéristiques des déviations du métabolisme des acides aminés chez les plantes hébergeant le virus de l'enroulement. Dans tous les essais effectués, nous avons pu, en effet, évaluer que la proline se trouvait en quantité nettement supérieure (le double environ) dans les extraits de plantes malades.

Nous avons noté, d'autre part, une diminution très nette de la teneur en histidine et en thréonine chez les plantes malades de certaines variétés de Pommes de terre. Ces phénomènes, ne présentant pas le caractère général des précédents, demandent une étude plus approfondie.

Toutes ces variations de teneur des acides aminés montrent que le métabolisme de ces composés est profondément affecté par le virus de l'enroulement. Mais cette étude n'ayant été réalisée qu'au stade où la

maladie semble avoir terminé son évolution, il ne nous est pas possible d'interpréter actuellement ces résultats.

Y-a-t-il une utilisation plus grande de certains acides aminés lorsque la plante héberge le virus? Y-a-t-il au contraire, bloquage de leur synthèse et de leur utilisation? Seule une étude dynamique des variations de ce métabolisme pourra nous le dire.

Comme pour les glucides, cette étude est en cours.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) E. Perdrizet et Cl. Martin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2888.

(2) R. M. Allison, *Nature*, 171, 1053, p. 573.

(3) Y. Ménoret, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Faculté des Sciences, 1960, Paris.

(Service de Biochimie, Station centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles.)

CYTOLOGIE. — *Culture de tissus à partir d'insectes élevés aseptiquement.* Note (*) de MM. **Constantin Vago, Jean Fosset** et **Gérard Meynadier**, présentée par M. Clément Bressou.

Des cultures de cellules sont réalisées sans désinfection préalable à partir d'Insectes élevés d'une façon entièrement aseptique. Chez les espèces phytophages, ces élevages sont obtenus par association du développement aseptique de plantes hôtes sur milieux synthétiques. La mise en culture d'organes naturellement septiques et de tissus d'animaux très petits, dont le groupe des vecteurs de virus, est possible.

Au fur et à mesure que la culture *in vitro* de tissus et de cellules est obtenue dans divers groupes de Vertébrés et d'Invertébrés, les difficultés de mise en culture de tissus naturellement septiques, contenant des bactéries ou des cryptogames constituent un problème de plus en plus important. En effet, il s'agit non seulement des tissus intestinaux ou épithéliaux qui sont en contact avec des micro-organismes divers dans toutes les classes d'animaux, mais aussi de poches du tube digestif conservant chez plusieurs Arthropodes des bactéries pendant tout le cycle de la métamorphose et même d'organes entiers chez de nombreux Invertébrés, surtout aquatiques. De plus, le prélèvement de tissus par la voie de dissection aseptique s'avère difficile, sinon irréalisable pour les Arthropodes de très petites tailles tels que les vecteurs de virus ou de rickettsies (Acariens, Aphides, Tiques) pour lesquels l'importance de la réalisation des cultures cellulaires est accrue.

On obtient une certaine asepsie en désinfectant, avant la dissection, la totalité de la surface externe des petits Arthropodes avec l'alcool, le bichlorure de mercure, les hypochlorites ou, dans le cas d'organes et de fragments de ceux-ci, par des bains répétés dans des solutions d'antibiotiques.

Ces opérations rencontrent cependant des difficultés souvent insurmontables liées en partie aux dimensions réduites de certains Insectes et à plus forte raison de celles des tissus à soumettre au traitement de désinfection à cause de l'impossibilité d'obtenir l'asepsie d'organes et de tissus, à structures souvent très hétérogènes, sans léser ou intoxiquer les cellules.

Nous avons envisagé d'éviter toutes ces opérations en rendant aseptique l'animal entier dont les tissus doivent être mis en culture. Dans ce but nous avons pensé, non pas à éliminer les germes existants, mais à éviter d'avance le contact de l'animal pendant toute sa vie avec de tels germes et ceci en réalisant des élevages aseptiques. Les prototypes choisis parmi les Insectes étaient, en dehors de ceux se nourrissant de substances inertes, surtout les phytophages, ce dernier groupe englobant la majorité des espèces dont la culture des tissus a une importance en pathologie.

De la première catégorie, nous avons particulièrement étudié le Lépidoptère *Galleria mellonella* en vue de cultiver ses tissus sensibles à une virose intranucléaire. Les œufs, presque invisibles à l'œil nu, ont été séparés dans une solution diluée de l'un des mouillants type « Tween » ou « Teepol », et désinfectés par traitement à l'hypochlorite de sodium de 1 à 5 % pendant 2 à 7 mn selon les souches et l'âge des œufs. Un milieu constitué d'un mélange de cire et de pollen broyé (*a* : *a*) puis stérilisé à 105°C en couche mince au fond de récipients « pyrex » est ensemencé aseptiquement avec les œufs. Les larves accomplissent leur cycle sans ouverture du récipient et l'on obtient également des adultes, des accouplements et des pontes. Leur état aseptique est vérifié périodiquement par transfert sur milieux bactériologiques.

Pour les Insectes phytophages, le principe réalisé était la culture aseptique de plantes hôtes ensemencées d'œufs désinfectés de l'animal à l'étude. Les milieux synthétiques analogues à ceux employés pour cultures de tissus de végétaux, constitués des solutions minérales et oligoéléments de Gautheret, d'Heller, de Knob, de Torrey ou de White (1), (2) additionnées de glucose (40 °/₀₀) d'aneurine 10^{-6}, de cystéine 10^{-5}, et d'acide naphtalène acétique 10^{-6}, sont utilisés pour la culture des différentes plantes. Ils peuvent-être gélosés à 12 °/₀₀ ou, ce qui est préférable, mélangés à des granules de verre ou de matières plastiques stérilisables (polycarbonates) ou encore à du sable très fin (côté moyen de la maille : 0,6 mm) en proportions précises évitant une remontée du liquide en surface dans lequel l'insecte pourrait se noyer. Ces milieux stérilisés à 110° dans des récipients de 10 ml à 10 l et ensemencés avec les graines désinfectées à l'hypochlorite de calcium selon les doses que nous donnons dans un travail détaillé (5) ont assuré le développement abondant d'une vingtaine de végétaux différents tels : tomate, pois, haricot, navet, maïs, scorsonère, rosier, mûrier, vigne, tabac, etc. Ces plantes aseptiques reçoivent au moment de leur développement maximal, un ou plusieurs œufs d'Insectes phytophages désinfectés préalablement selon le principe indiqué plus haut (doses et durées variables selon l'espèce).

Nous avons obtenu le développement rapide et sans accident avec nymphose, éclosion d'imagos et quelquefois de pontes, chez une vingtaine d'Insectes choisis comme prototypes. Nous en retenons ici certains dont la culture des tissus à une importance en pathologie. Ce sont avant tout les Lépidoptères *Plusia gamma*, *Mamestra brassicæ*, *Bombyx mori*, *Philosamia*, etc. et les Aphides : *Macrosiphum rosæ*, *M. pisi*, *Myzus persicæ*, pour lesquels le point de départ est l'embryon extrait de pucerons vivipares désinfectés.

Les élevages aseptiques ont subi des contrôles répétés d'asepsie et à l'heure actuelle, nous enregistrons l'absence sur milieu bactériologique, de tout développement bactérien ou cryptogamique à partir de l'épiderme, du tube digestif, de l'hémolymphe, de différents tissus et des déjections.

A partir des insectes prélevés dans ces élevages, nous avons mis en culture aussi bien des explants que des cellules séparées.

La culture sous forme d'explants commence directement par le transfert de l'insecte dans une boîte de Pétri stérile pour y prélever l'organe choisi après avoir pratiqué une entaille correspondant à l'emplacement de cet organe. La pièce est transférée dans le milieu, hachée et l'explant est mis en culture.

La culture de cellules séparées par digestion enzymatique se réduit au découpage du tissu prélevé directement sur Insecte et même des Insectes entiers posés dans le milieu contenant la trypsine ou l'hyaluronidase lorsqu'on ne cherche pas la dissociation d'un organe donné.

Chez les Arthropodes particulièrement petits, les cultures de tissus ont été réalisées en dilacérant l'animal entier sans préparation préalable dans le milieu lui-même.

Ces principes et ces techniques ont permis, sur les prototypes mentionnés plus haut, la culture non seulement des gonades ou des chaînes ovariques ([5]), mais aussi des tissus intestinaux et périintestinaux normalement souillés. Ils ont rendu accessibles à la culture « *in vitro* » les Arthropodes très petits, dont les vecteurs de virus (aphides cicadelles etc.) Les cellules cultivées dans les milieux Bm 19, Bm 22, Gm 7, Aph 21 ([3]), ([4]) sont aussi bien des fibroblastes que des formes épithéliales dont les caractéristiques sont traitées ailleurs en détails pour chaque type.

L'application de ces résultats pendant deux ans a apporté des facilités considérables dans l'emploi de la culture de tissus d'Arthropodes et à l'heure actuelle notre Laboratoire maintient des élevages quasi permanents de souches aseptiques d'une dizaine d'espèces d'Insectes assurant la source de tissus pour un service de cultures cellulaires.

(*) Séance du 24 avril 1961.

([1]) R. J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959, p. 11.
([2]) R. HELLER, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 2e série, 14, 1953, p. 1.
([3]) C. VAGO, *C. R. Congr. Spallanzani*, Pavia, 1959.
([4]) C. VAGO et S. CHASTANG, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 903.
([5]) C. VAGO, J. FOSSET et G. MEYNADIER, *Entomophaga*, 1961 (sous presse).

(*I. N. R. A., Laboratoire de Cytopathologie, Saint-Christol-les-Alès.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude, sur le Rat, des effets hémolytiques du lactose : hyperbilirubinémie et accroissement de teneur en fer de la rate.* Note (*) de MM. **Paul Fournier** et **Maurice Piette** (1), présentée par M. René Fabre.

Chez le jeune Rat, l'ingestion de lactose cause l'accroissement de la teneur du sérum en bilirubine indirecte, ainsi que l'augmentation de la teneur en fer de la rate.

La coloration jaune des fèces des petits de Mammifères a été rapportée à leur alimentation lactée, cette coloration changeant lorsque, au sevrage, s'instaure un régime plus varié. Beaucoup d'expérimentateurs ont pu observer que le lactose est, à lui seul, capable de conférer aux fèces cette teinte jaune.

Au cours de l'étude de l'effet hyperplasiant du lactose sur le cæcum, on a constaté que l'ingestion de ce glucide cause parfois une splénomégalie (2). Par ailleurs, l'examen des os longs d'animaux rendus rachitiques par carence calcique révèle la présence d'une moelle plus abondante et plus vivement colorée lorsque le régime comporte du lactose. Ce phénomène accompagne une érythroblastose médullaire et une forte réticulocytose sanguine. Une réaction réticulocytaire à l'ingestion de lactose existe aussi pendant la croissance normale ou chez l'adulte; elle correspond parfois à une diminution sensible de nombre des hématies (3), (4).

Cet ensemble de faits nous a conduits à l'hypothèse double d'une action hémolytique du lactose dont la couleur des fèces, la splénomégalie, l'anémie sont les signes, et d'une réaction de la moelle qui se traduit par l'érythroblastose médullaire et par la réticulocytose sanguine.

Pour mieux justifier cette hypothèse, il convient de trouver d'autres signes propres à l'hémolyse. C'est pourquoi, dans le présent travail, nous recherchons l'influence de l'administration de lactose sur la bilirubinémie et sur la teneur en fer de la rate.

Première expérience. — Dès le sevrage, 16 rats albinos provenant de l'élevage du laboratoire sont répartis en deux lots semblables. Ceux du lot « témoin » reçoivent à volonté un régime de composition centésimale suivante : amidon, 72,5; caséine purifiée, 15; huile d'arachide, 8; mélange salin (3), 3; mélange vitaminique (3), 1; acétate d'axérophtol, 0,0002; TiO_2, 0,5. Le régime des rats du lot « lactose » ne diffère du précédent que par la substitution de 30 % de lactose à une même proportion d'amidon.

A la mise en lot, puis 15 jours après, on procède, sur le sang, à une numération globulaire et à celle des réticulocytes. Au 21e jour d'expérience les rats sont sacrifiés. On détermine la teneur du sérum en bilirubine totale. Les rats font aussi l'objet d'une autopsie sommaire.

Des résultats de cette expérience sont rassemblés dans la partie supérieure du tableau. Après le sevrage on assiste classiquement à une diminution rapide du taux de réticulocytes et c'est bien ainsi que se comportent les rats « témoins », tandis que ceux qui reçoivent du lactose conservent un pourcentage beaucoup plus grand de réticulocytes. A ces faits, qui semblent indiquer l'importante sollicitation médullaire due au lactose, correspond une forte augmentation de la bilirubinémie : tous les animaux du lot « lactose » ont une teneur du sérum en bilirubine totale plus élevée que les rats du lot « témoin ». Nous avons vérifié que cette hyperbilirubinémie correspond à une augmentation de bilirubine indirecte. Les numérations globulaires n'ayant fait apparaître aucune différence notable entre les rats des deux lots, leurs valeurs ne sont pas mentionnées.

Première expérience.

Lot « témoin ».				Lot « lactose ».			
		Réticulocytes pour 100 hématies.				Réticulocytes pour 100 hématies.	
N° des rats.	Bilirubine (mg/l de sérum).	à la mise en lots.	15 jours après.	N° des rats.	Bilirubine (mg/l de sérum).	à la mise en lots.	15 jours après.
1........	2,2	27	6	11........	3,5	36	24
2........	2,3	25	11	12.	5,2	25	21
3........	2,5	40	9	13........	3,2	28	16
4........	2,5	40	8	14........	3,5	31	24
5........	2,6	36	8	15........	3	25	20
6........	1,8	18	7	16........	3	23	19
7........	2,5	23	12	17........	4,7	42	23
8........	2	26	9	18........	2,7	27	18

Deuxième expérience.

Lot « témoin ».			Lot « lactose ».		
N° des rats.	Bilirubine (mg/l de sérum).	Fer de la rate (µg/g frais).	N° des rats.	Bilirubine (mg/l de sérum).	Fer de la rate (µg/g frais).
31.........	2,5	93	41.........	3	215
32.........	1,8	120	42.........	4,2	177
33.........	2,4	113	43.........	4,2	148
34.........	2	75	44.........	3,7	250
35.........	2,2	116	45.........	3,3	150
36.........	2,5	100	46.........	5	152
37.........	2,5	89	47.........	3,2	148
38.........	1,8	107	48.........	4,3	187

A l'autopsie, les animaux qui ont reçu du lactose présentent tous un cæcum hypertrophié et une rate de taille normale, mais de teinte très foncée, noirâtre. Cette dernière observation nous a incités, à l'occasion d'une seconde expérience, à déterminer la teneur en fer de la rate.

Deuxième expérience. — Elle ne diffère de la première que par la nature de certains examens. Le sang ne sert qu'au dosage de la bilirubine totale,

dans les mêmes circonstances que précédemment. De plus, la rate est prélevée, pesée; sa teneur en fer est déterminée. Les résultats de ces examens forment la partie inférieure du tableau. Nous en avons omis volontairement le poids de la rate, sensiblement le même, en moyenne, dans les deux lots.

Les valeurs de la bilirubinémie confirment les résultats de la première expérience : les animaux qui reçoivent du lactose sont ceux qui, sans exception, ont la plus forte teneur en bilirubine. Et ce résultat prend davantage de valeur à considérer ensemble les deux expériences dont les 16 rats « témoin » ont une bilirubinémie remarquablement constante.

A poids égal, les rates de tous les animaux qui ont reçu du lactose renferment toujours bien davantage de fer. Ce résultat, joint à nombre d'observations relatives à la taille et à la couleur de l'organe, indique que le fonctionnement de la rate est fortement influencé. Et des essais réalisés antérieurement au moyen de rates remarquables par leur développement ou par leur pigmentation exagérés nous avaient montré que l'ingestion de lactose peut parfois décupler la teneur en fer de l'organe.

Discussion. — Trop de faits s'accordent avec l'hypothèse d'une action hémolytique du lactose pour que certains rapprochements ne s'établissent d'eux-mêmes. Certains auteurs tendent à rapporter l'hyperbilirubinémie caractéristique de l'ictère physiologique du nouveau-né à une perturbation du métabolisme des glucides (5). En la circonstance, le lactose ne serait-il pas en cause ? S'il en était ainsi, la durée de l'ictère du nourrisson correspondrait au temps qu'il faut pour s'adapter au régime lactosé. Mais il est des nouveaux-nés, dits galactosémiques, qui ne s'habituent pas au lactose et qui, du fait de l'ingestion de ce glucide présentent, entre autres signes, de l'ictère, de l'anémie, parfois une splénomégalie.

La galactosémie prend son origine dans un défaut enzymatique conduisant à l'inutilisation d'un galactose-phosphate dont l'accumulation perturbe le métabolisme énergétique. Puisque, chez le Rat, nous avons rencontré, selon les expériences, les divers degrés d'une action hémolytique du lactose, depuis les plus discrets jusqu'aux mieux prononcés, nous nous demandons si les multiples activités du lactose, physiologiques ou autres, ne sont pas dues à un effet compétitif qu'il exercerait à l'encontre de l'utilisation des glucides énergétiques.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Monique Allez.

(2) P. Fournier, H. Susbielle et J. Bescol, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3621.

(3) P. Fournier et M. Piette, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1565.

(4) P. Fournier et M. Piette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 942.

(5) W. Zuelzer et A. Brown, *Amer. J. Dis. Child*, 201, 1961, p. 87.

(*Laboratoire d'Embryologie de la Faculté de Médecine de Paris et Laboratoire d'Hématologie de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

NUTRITION. — *Comportement remarquable de la Ratte gestante en déficience quantitative et qualitative de protides alimentaires.* Note (*) de Mlle **Odette Champigny** et M. **Raymond Jacquot** (¹), présentée par M. Robert Courrier.

Institué dès l'accouplement, un apport protidique quantitativement insuffisant (moins de 115 mg N/jour) et qualitativement médiocre (gluten de maïs) entraîne des chutes de poids et des pertes azotées élevées mais ne perturbe pas la gestation de la Ratte qui, dans ces conditions défavorables, affecte à l'édification des portées la même quantité d'azote que des gestantes nourries à la caséine. Dans cet essai, la ration protéiprive était allouée *ad libitum.*

Des recherches antérieures avaient montré qu'un apport restreint de caséine, tout au plus capable de couvrir le besoin azoté au niveau de l'entretien, permettait à la gestante d'édifier sa portée sans emprunt notable aux protéines corporelles [2], [3]. Nous avons repris cette étude en jouant à la fois sur la quantité et la qualité de l'apport protidique. L'expérience a porté sur 40 rattes adultes (Wistar CF), d'un poids moyen de 220 g, préalablement maintenues en équilibre azoté par ingestion de 115 mg d'azote par jour sous forme de caséine, la ration protéiprive étant allouée séparément et *ad libitum.* Après cette prépériode de référence, 50 % des animaux furent accouplés, le reste servant de témoins. Les lots furent les suivants :

— lot témoin recevant 115 mg N/jour sous forme de caséine (TC);
— lot témoin recevant 115 mg N/jour sous forme de gluten de maïs (TG);
— lot de gestantes recevant 115 mg N/jour sous forme de caséine (GC);
— lot de gestantes recevant 115 mg N/jour sous forme de gluten de maïs (GG).

L'essai dura 20 jours, au cours desquels furent étudiés la courbe pondérale et le bilan azoté. Au 21ᵉ jour, les rattes furent sacrifiées pour analyse du contenu utérin, du foie et de la masse corporelle.

Courbe pondérale. — Par rapport au poids initial, les variations au 21ᵉ jour sont de + 17 % pour le lot GC, 0 pour le lot TC, — 7 % pour le lot GG et — 12 % pour le lot TG. Les témoins placés à la caséine restent en équilibre de poids alors que, dans les mêmes conditions, les gestantes accusent un gain très net, ce qui confirme pleinement nos résultats antérieurs. Avec le gluten de maïs tous les animaux perdent du poids. La chute est immédiate et régulière dans le lot TG. Elle s'amorce plus brutalement dans le lot GG, mais s'amortit dès le début de la croissance fœtale, si bien qu'en fin d'expérience, les gestantes ont un peu moins perdu que les témoins. La médiocre valeur biologique des protides du gluten est en partie responsable des faits observés. A ce défaut s'ajoute le peu d'appétence des rats pour cette nourriture. La ration quotidienne de 115 mg

d'azote sous forme de gluten n'a pratiquement jamais été consommée en totalité par les gestantes, de telle sorte que ces animaux étaient en double déficience qualitative et quantitative d'azote.

Bilan azoté. — Bien qu'en équilibre pondéral, le lot TC a un bilan azoté légèrement positif : la rétention moyenne est de 8 mg N/jour/ratte. Les gestantes du lot GC ont une rétention très supérieure : la valeur moyenne est de 20 mg N/jour/ratte, passant successivement de 15 à 30 mg/jour/ratte. L'anabolisme gravidique se manifeste donc pleinement. Les deux lots placés au gluten perdent de l'azote et ce déficit est plus accentué chez les gestantes par suite de leur inappétence particulière. On ne saurait donc trop souligner que les rattes gravides recevant du gluten de maïs sont en état accentué de catabolisme azoté.

Composition corporelle. — Des dosages d'azote ont été effectués séparément sur le foie et sur le reste du corps (à l'exclusion du contenu utérin des rattes gestantes). Voici les résultats :

		Azote corporel.		Azote hépatique		
Lots.	Poids vif (g).	total (g).	%.	total (g).	%.	$\frac{\text{Poids du foie}}{\text{Poids vif}} \times 100$.
TC..........	225	6,27	2,8	0,221	3,6	2,7
TG..........	198	5,67	2,9	0,181	2,8	3,2
GC (*)........	230	6,17	2,7	0,262	3,0	3,8
GG (*)........	173	4,54	3,1	0,196	3,0	3,8

(*) A l'exclusion du contenu utérin.

Le pourcentage d'azote est d'autant plus faible que le poids vif est plus élevé. Néanmoins, on obtient la même relation linéaire pour les quatre groupes si l'on rapporte la quantité totale d'azote corporelle au poids vif. Les dosages confirment les données du bilan azoté : les gestantes recevant du gluten de maïs sont incapables de sauvegarder leurs propres protéines tissulaires et accusent un déficit plus marqué que les témoins.

Contenu utérin. — Les résultats moyens des deux lots de gestantes sont rassemblés ci-dessous :

Lots.	Poids du contenu utérin (g).	Nombre de fœtus par portée.	% de résorption.	Poids moyen d'un fœtus + annexes (g).	Azote total du contenu utérin.
GC............	27,6	5,5	10,8	5,0	0,418
GG............	31,2	8,6	9,6	3,6	0,419

Ainsi, une forte restriction quantitative et qualitative d'azote (lot GG) qui détermine un état catabolique intense, ne perturbe pas le déroulement de la gestation. Les mères perdent du poids et voient fondre leurs protéines corporelles, mais les besoins de l'utérus gravide sont satisfaits. Quel que soit l'état anabolique (lot GC) ou catabolique (lot GG), on trouve la même quantité d'azote dans les produits de la conception, avec quelques modalités différentes : le nombre moyen des fœtus est plus grand dans le lot

soumis aux restrictions (GG), alors que le poids individuel de chaque fœtus est plus élevé dans le lot recevant un bon apport protidique (GC). Cette priorité du besoin spécifique de l'utérus gravide est un phénomène remarquable qu'il conviendra de mieux préciser, car dans notre expérience il n'y avait aucune limitation de la ration protéiprive.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) Avec la collaboration technique d'Yvette Tranier et d'Éliane Droucheau.

(2) P. ROMBAUTS, G. BOURDEL et R. JACQUOT, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 175-193.

(3) G. BOURDEL, *Thèse Dr. Sc.*, Paris, 1960.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

SEXUALITÉ. — *Double conversion du sexe chez le Triton* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de M. **Louis Gallien**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez *Pleurodeles waltlii* une larve génétiquement mâle est transformée dans un premier temps en une femelle qui devient fonctionnelle. Cet effet est obtenu après un traitement gynogène par le benzoate d'œstradiol administré pendant la vie larvaire. Après avoir pondu, cette néo-femelle devient mâle, développe un testicule élaborant des spermatozoïdes. Corrélativement l'ovaire involue totalement. Interprétation des mécanismes.

Chez les animaux gonochoriques et singulièrement les Vertébrés la nature du sexe est caractérisée par deux critères. L'un est génétique. Il correspond à la mise en place lors de la fécondation du système des hétérochromosomes conférant à l'œuf son caractère hétéro- ou homozygote. L'autre est morphologique et physiologique. Il s'exprime par le sexe apparent, le phénotype sexuel de l'individu qui élaborera des spermatozoïdes ou des ovocytes. Très généralement phénotype et génotype sexuels correspondent. Mais on peut obtenir expérimentalement une dissociation de ces deux éléments.

Au cours d'expériences antérieures, des *Pleurodeles waltlii* ont été féminisés par le benzoate d'œstradiol. L'analyse de la descendance du lot a permis d'établir que six femelles étaient, en fait, des néo-femelles, c'est-à-dire des mâles génétiques inversés en femelles physiologiques (1). Leur descendance était uniquement constituée de mâles. C'est un premier aspect de la conversion du sexe (♂ → ♀).

Parmi ces six femelles dont l'une après 11 ans reste vivante et fertile, un animal présenta une évolution particulière. En bref, après avoir pondu, il est redevenu un mâle donnant des spermatozoïdes mûrs.

L'animal (49/21) fut traité pendant la vie larvaire par le benzoate d'œstradiol et totalement féminisé au moins apparemment. La première ponte de quarante œufs a lieu tardivement (1952) à l'âge de 35 mois, après accouplement avec un mâle standard. Tous les descendants sont mâles. Le parent femelle est donc une néo-femelle. D'autres œufs sont encore pondus en 1953. L'individu (49/21) lors de l'accouplement et de la ponte a un comportement femelle. Au cours des années 1954-1955 les pontes cessent et la néo-femelle développe progressivement les caractères sexuels somatiques du mâle (callosités, cloaque). Mis en présence de femelles standard (1956-1957-1958), l'individu manifeste le comportement très caractéristique du mâle lors de la pariade et s'accouple, mais n'est pas fertile. Finalement l'individu (49/21), après cette conversion du phénotype sexuel (♀ → ♂) a été autopsié à l'âge de 11 ans (1960).

La morphologie externe est entièrement de type masculin. Notamment les callosités palmaires et le coussinet glandulaire du membre antérieur sont parfaitement développés, de même que le cloaque. La gonade droite est constituée antérieurement par un énorme testicule de forme aberrante bourgeonnant et lobulé. Il comporte des cystes en spermatogenèse ou remplis de spermatozoïdes mûrs. Ce sont vraisemblablement les altérations des voies évacuatrices qui empêchent leur émission. Cette partie est suivie de six grosses vésicules, transparentes à paroi mince. A gauche, seules des vésicules sont présentes. Certaines contiennent de rares ovocytes atrétiques. Ces vésicules représentent les vestiges extrêmement involués de ce qui fut l'ovaire fonctionnel. Enfin il existe à gauche un oviducte convoluté dont l'aspect est sensiblement celui présenté par une femelle adulte sexuellement inactive. L'oviducte droit est réduit à un ostium (effet pathogène initial de l'œstradiol).

Ainsi l'animal (49/21) est un mâle génétique transformé par le traitement hormonal gynogène en une néo-femelle fonctionnelle pondant des œufs de type « mâle ». Après cinq ans, le phénotype sexuel se transforme dans le sens mâle, un testicule se développe, des spermatozoïdes sont élaborés. Cependant quant à ses structures morphologiques l'individu apparaît comme un hermaphrodite (callosités, oviductes). Le point qui est peut-être le plus intéressant est que la présence d'un testicule entraîne la destruction totale du tissu ovarien.

L'examen de Pleurodèles intersexués obtenus par le même traitement gynogène avait montré des individus qui, au trentième mois, possédaient deux ovaires d'apparence normale et mûrs. Cependant l'un ou les deux ovaires étaient coiffés d'un discret nodule de tissu testiculaire. On peut penser que chez des animaux de ce type c'est la petite ébauche testiculaire présente à la fin du traitement féminisant chez un mâle génétique qui s'est développée et a progressivement détruit le tissu ovarien.

Dans le but de vérifier cette interprétation, trois séries expérimentales ont été instituées (1953-1956-1960). Nous utilisons des pontes de néo-femelles dont on sait que tous les œufs sont génétiquement mâles et les larves sont traitées selon divers degrés de ménagement par le benzoate d'œstradiol de manière à rester près de la limite du seuil où le traitement est efficace. Dans ces conditions nous avons produit des néo-femelles jeunes, pourvues d'ovaires, mais en même temps de vestiges plus ou moins importants de formations testiculaires et nous avons pu suivre les phases de la conversion du type femelle en mâle au niveau de la gonade. En bref, nous avons reproduit dans ses divers aspects le phénomène présenté par l'individu (49/21). Cette étude sera exposée ultérieurement.

Les observations montrent que chez un Vertébré strictement gonochorique tel le triton *Pleurodeles waltlii*, il est possible dans un premier temps d'obtenir qu'un mâle génétique développe un phénotype femelle,

puis dans un second temps devient mâle conformément à son type génétique. C'est la réalisation expérimentale d'une protérogynie dont on peut dire qu'elle est fonctionnelle puisque de vrais gamètes femelle et mâle sont formés.

Pour interpréter le phénomène, il faut retenir que lors de la différenciation sexuelle, c'est-à-dire à la fin de la vie larvaire et après cette différenciation, la vitesse de développement des gonades mâle et femelle est différente. Chez le Pleurodèle, la spermatogenèse s'observe au 10e mois, alors que la maturité sexuelle des femelles a lieu seulement aux 15e-16e mois. Ainsi un ovaire juvénile peut être détruit rapidement par une formation testiculaire initialement vestigiale, mais à croissance rapide. Lorsque chez un mâle génétique, des formations testiculaires et ovariennes coexistent, il est très vraisemblable que l'état réalisé n'est jamais stable.

Nous noterons que dans le cas de l'individu (49/21) un organisme physiologiquement femelle ne peut empêcher par sa propre production d'hormones gynogènes, le développement de vestiges testiculaires. Ceux-ci cependant, si l'on en juge par les réponses des structures somatiques de type mâle (callosité) doivent au départ élaborer de très faibles quantités d'hormone mâle.

Les faits rapportés peuvent éclairer ceux connus dans des expériences de même nature effectuées chez l'embryon de Poulet. Dans ce cas chez les intersexués femelles, l'inversion totale et surtout la stabilité du degré d'inversion obtenu n'a pu être assurée [2].

Il n'est pas sans intérêt de rapprocher les faits exposés de certains accidents observés en clinique et consécutifs à une dysharmonie fonctionnelle dans la production de certains stéroïdes.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) L. Gallien, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2133; *Bull. Biol.* France et Belgique, 88, 1954, p. 1.

(2) Ét. Wolff, *Arch. Anat. Hist. Embr.*, 23, 1936, p. 1.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOPHYSIQUE. — *Thermogenèse de croissance de quelques bactéries lactiques. Interprétation quantitative des thermogrammes.* Note (*) de M. **Pierre Boivinet**, transmise par M. Jacques Trefouël.

Dans une Note précédente, nous avons montré comment le microcalorimètre permettait d'obtenir des thermogrammes spécifiques des bactéries lactiques.

Les grandeurs mesurables directement qu'il est d'usage de considérer comme liées à la croissance microbienne sont, en règle générale, des quantités intégrales, cumulatives : c'est le cas de la densité optique de la suspension, de la variation de concentration d'un métabolite ou d'un produit de fermentation.

L'enregistrement microcalorimétrique, qui donne en fonction du temps le débit thermique produit par la culture, correspond à la dérivée d'une des fonctions intégrales envisagée ci-dessus, dérivée qui permet une étude plus détaillée et précise de la cinétique de croissance.

En effet, par un choix convenable des ordonnées, il nous a été possible de superposer exactement la courbe de croissance photométrique et l'intégrale de la courbe calorimétrique, les points d'inflexion des courbes photométriques coïncidant avec les sommets des thermogrammes (*fig.* 1).

Dans les cinq premières heures le thermogramme se confond pratiquement avec une exponentielle : la culture se trouve alors dans la phase correspondant au taux de croissance relative constant et la mesure de la période permet de trouver la durée moyenne d'une génération :

24 mn pour *Streptococcus thermophilus;*

36 mn pour *Streptococcus lactis;*

95 mn pour *Lactobacillus* ATCC 7469.

Cette identification quantitative entraîne un certain nombre de conséquences importantes :

1° le débit thermique est toujours proportionnel à la masse microbienne produite dans l'unité de temps;

2° pour les concentrations microbiennes atteintes dans nos expériences, il n'a pas de métabolisme d'entretien mesurable; toute thermogenèse, dans ce domaine est une thermogenèse de croissance;

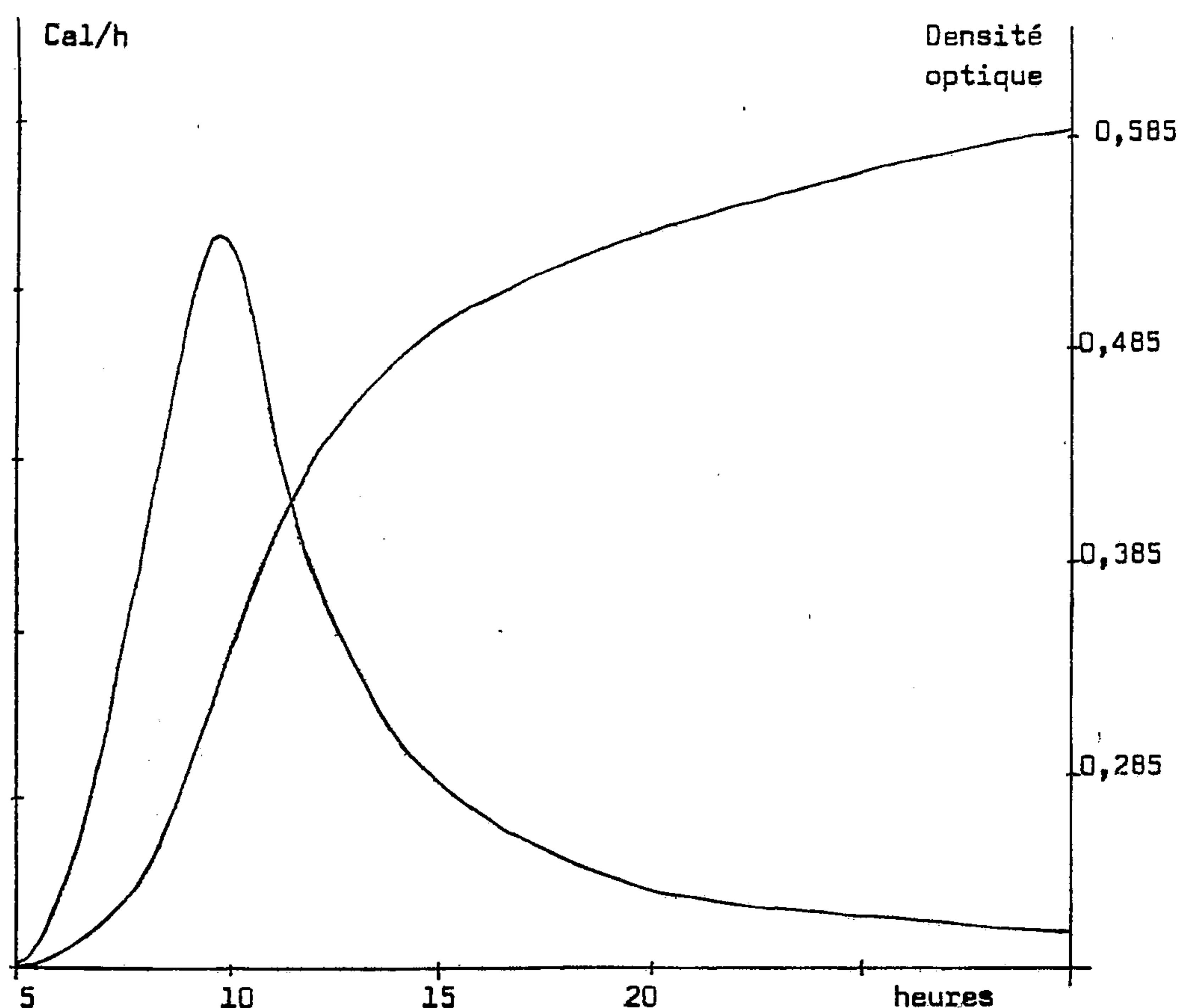
3° pour une même variation de densité optique dans un milieu donné, la quantité de chaleur produite est en première approximation indépendante de l'espèce bactérienne homolactique utilisée.

Par exemple, pour *Lactobacillus casei*, on trouve, pour une variation de densité optique de 0,365, 4,49 cal-g.

Pour *Streptococcus lactis*, pour une variation de densité optique de 0,375, 4,51 cal.

Si l'on remarque que le nombre de cellules formées pendant un intervalle de temps donné, est égal au nombre des bipartitions il est facile de déterminer la quantité de chaleur correspondant à la formation d'une bactérie.

En effet, l'étalonnage des courbes photométriques, soit par numérations des germes, soit par pesée des corps microbiens secs, permet de



Correspondance entre l'intégrale de la courbe calorimétrique et les densités optiques.-

calculer approximativement la quantité de chaleur correspondant à la formation d'une cellule bactérienne ou de 1 g de substance microbienne sèche.

Nous avons ainsi trouvé que la variation d'enthalpie correspondant, dans les milieux utilisés, à la formation d'une unité bactérienne était de l'ordre de — $1,4.10^{-9}$ cal en moyenne (tableau I).

La formation de 1 g de substance bactérienne (exprimée en « poids sec ») d'environ — 1300 cal.

Une bonne vérification de nos hypothèses consiste à déterminer le nombre total de microbes formés dans une culture en divisant par $1,4.10^{-9}$

TABLEAU I.

Germe.	Milieu utilisé (type et volume).	Résultat de la numération (Ncm⁻³ × 10⁻⁷).	Variation totale de densité optique.	Intégration des thermogrammes (cal).	Quantité de chaleur par élément microbien.
Str. thermophilus...	Lait 10 ml	60	-	13,2	$2,2.10^{-9}$
	» »	64,5	-	12,9	2,0 »
Str. lactis.........	Lait 10 ml	93	-	19,5	2,1 »
	Sérum 10 ml	35	-	5,9	1,7 »
	» »	56,5	-	10,75	1,9 »
	Lait papaïné 8 ml	48,5	$0,40_5$	4,92	1,3 »
	» »	47	$0,36_5$	4,51	1,2 »
Lb. Casei..........	Lait papaïné 8 ml	57,5	$0,49_5$	5,52	1,1 »
	» »	48,5	0,42	5,38	1,4 »
	» »	51,0	0,48	5,70	1,4 »
Lb. bulgaricus.....	Lait 10 ml	107	-	20,2	1,9 »
	» »	103	-	16,5	1,6 »
	» »	26,5	-	4,5	1,7 »
	» »	50,4	-	8,3	1,4 »

la quantité de chaleur obtenue par intégration de thermogramme puis de comparer ce nombre à celui que donne la détermination photométrique en fin d'expérience :

La correspondance est, dans nos expériences, de l'ordre de 5 %.

Puisque la thermogenèse des bactéries qui ne se multiplient pas, est dans les conditions de nos expériences, négligeable, devant la thermogénèse de division cellulaire, l'examen du thermogramme permet la détermination immédiate, à un instant donné, de la fraction de la population qui se multiplie (bactéries dites « viables »).

Le microcalorimètre permet donc de déterminer avec une précision et une commodité nettement supérieure à celles qu'on peut attendre des méthodes usuelles les paramètres caractéristiques de la croissance bactérienne.

Grâce à l'enregistrement calorimétrique, il est possible d'étendre l'étude directe, immédiate, de la croissance à des milieux opaques, semi-solides, physiquement hétérogènes comme le lait ou le sang, et aussi aux phénomènes d'antibiose ou de symbiose.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C. N. R. S., Marseille.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Spécificité d'action de la lévane-sucrase de* B. subtilis. Note (*) de MM. **Georges Rapoport** et **Raymond Dedonder**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Par l'utilisation d'analogues du saccharose, nous avons commencé l'étude de la spécificité du radical transféré par la lévane-sucrase de *B. subtilis*. Nous avons mis en évidence un ensemble de réactions de transfert et d'échange qui conduit à la formation d'une série de nouveaux oligosaccharides contenant du sorbose et du xylulose.

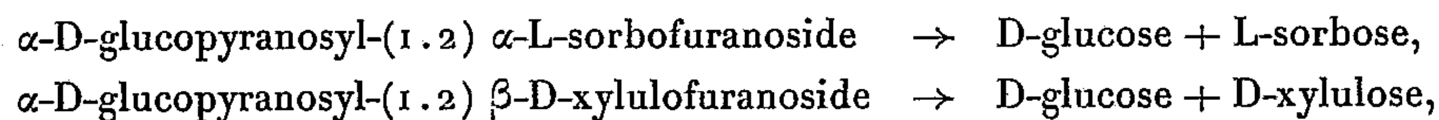
La lévane-sucrase de *B. subtilis* est une enzyme inductible, partiellement exocellulaire, transférant le radical β-D-fructofuranosyl du saccharose sur une chaîne de lévanes. La structure du radical aldosyl exigée par la spécificité de l'enzyme a déjà été étudiée [1], [2] : dans la molécule de saccharose la moitié glucose peut être remplacée par d'autres radicaux aldosyls si les OH des carbones 2 et 3 du cycle pyranique sont en position trans.

Dans le présent travail, nous avons pu montrer, en utilisant des analogues du saccharose dans lesquels la partie cétose est modifiée, qu'en ce qui concerne le radical transféré l'enzyme ne montre pas une spécificité absolue pour le radical β-D-fructofuranosyl.

Nous avons synthétisé enzymatiquement avec la sucrose-phosphorylase de *Ps. saccharophila* les trois disaccharides suivants [3] : α-D-glucopyranosyl-(1.2) α-L-sorbofuranoside; α-D-glucopyranosyl-(1.2) β-D-xylulofuranoside; α-D-glucopyranosyl-(1.3) L-arabinopyranose. Nous avons fait agir la lévane-sucrase sur ces substances.

La préparation de lévane-sucrase est obtenue à partir du milieu de culture de *B. subtilis* par précipitation au sulfate d'ammonium, suivie d'une chromatographie sur colonne de diéthylaminoéthylcellulose. La fraction utilisée possède une activité spécifique de 2 500 unités par milligramme d'azote; elle est homogène à l'ultracentrifugation et ne renferme qu'un seul type de protéine détectable par les tests immunologiques.

L'enzyme hydrolyse les deux sucres possédant la liaison diosidique (1.2) :

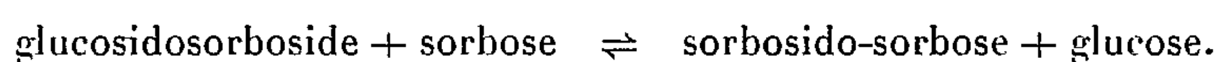

α-D-glucopyranosyl-(1.2) α-L-sorbofuranoside → D-glucose + L-sorbose,
α-D-glucopyranosyl-(1.2) β-D-xylulofuranoside → D-glucose + D-xylulose,

mais s'avère inactive sur le glucosidoarabinose réducteur. Nous avons déterminé, en utilisant des concentrations variables de substrat, la constante d'affinité du glucosidosorboside pour l'enzyme : 10^{-1} M, qui est du même ordre de grandeur que la constante d'affinité enzyme-saccharose.

En conséquence il était intéressant de rechercher si l'enzyme était capable de transférer les radicaux α-L-sorbofuranosyl et β-D-xylulosyl sur un accepteur. Nous avons donc mis le 1^F-β-D-fructosylsaccharose en présence de lévane-sucrase et de glucosidosorboside ou de glucosidoxylu-

loside. Dans les deux cas, par chromatographie sur papier nous observons la formation d'un sucre non réducteur dont le déplacement correspond à celui d'un tétrasaccharide. Séparés sur papier, élués, ces sucres libèrent par hydrolyse acide du glucose, du fructose, et respectivement du sorbose ou du xylulose.

Au cours de l'hydrolyse du glucosidosorboside, et en absence de tout autre sucre, il se forme un disaccharide réducteur ayant le même déplacement sur le papier que le sucre initial. En ajoutant du L-sorbose dans le milieu réactionnel la quantité de disaccharide est augmentée. Le L-sorbose sert d'accepteur dans la réaction de transfert :



glucosidosorboside + sorbose ⇌ sorbosido-sorbose + glucose.

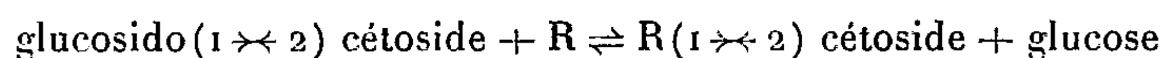
Hestrin et coll. ([2]) ont montré que la lévane-sucrase d'*Aerobacter levanicum* catalyse de manière similaire le transfert du fructose à partir du saccharose et du raffinose sur du L-sorbose. Le fructosidosorbose obtenu par ces auteurs, comme notre sorbosidosorbose réduit le chlorure de triphényltétrazolium, on peut donc en conclure que le sorbose n'est pas substitué sur le carbone 1.

Nous avons d'ailleurs obtenu en incubant notre préparation de lévane-sucrase avec des lévanes de faible poids moléculaire en présence de sorbose un disaccharide réducteur libérant par hydrolyse acide du fructose et du sorbose. Il s'agit très probablement de la substance obtenue par Hestrin et coll. Ceci prouve que l'enzyme est capable de catalyser le transfert de fructose non seulement à partir de saccharose ou de raffinose mais également à partir de courtes chaînes de lévanes.

Péaud-Lenoël d'une part ([1]), Hestrin et coll. ([4]) d'autre part, ont montré que la lévane-sucrase pouvait échanger, en répondant aux exigences de spécificité précitée, le radical glucosyl de la molécule de saccharose par des aldoses tels que le D-galactose, le D-xylose, le L-arabinose, le mélibiose et le lactose.

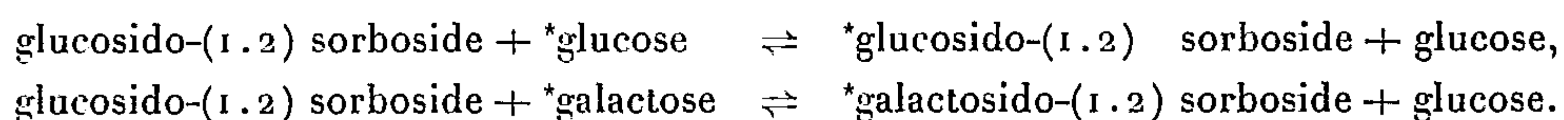
En utilisant du glucose radioactif, Péaud-Lenoël a mis en évidence un échange rapide entre le glucose du milieu et le glucose de la molécule de saccharose.

Nous avons constaté que l'enzyme produit de même un échange du glucose entre le glucosidosorboside, le glucosidoxyluloside et ces différents sucres, suivant la réaction générale suivante :



glucosido(1 ⤚⤙ 2) cétoside + R ⇌ R(1 ⤚⤙ 2) cétoside + glucose

Ainsi si l'on incube le glucosidosorboside avec de la lévane-sucrase en présence de glucose radioactif ou de galactose radioactif il se forme rapidement dans chaque cas un disaccharide marqué non réducteur



glucosido-(1.2) sorboside + *glucose ⇌ *glucosido-(1.2) sorboside + glucose,
glucosido-(1.2) sorboside + *galactose ⇌ *galactosido-(1.2) sorboside + glucose.

Nous avons, d'autre part, obtenu la synthèse d'une série de nouveaux sucres non réducteurs dans lequels la liaison diosidique est conservée (Tableau I). Avec le mélibiose et le lactose nous aboutissons à la synthèse de trisaccharides. Nous avons séparé tous ces sucres sur papier et vérifié qu'après élution ils libèrent par hydrolyse chlorhydrique respectivement du sorbose et du xylulose.

Tableau I.

	Sucres obtenus au cours de la réaction d'échange	
Aldoses utilisés.	avec le glucosidosorboside.	avec le glucosidoxyluloside.
D-xylose	Xylosidosorboside	Xylosidoxyluloside
L-arabinose.........	Arabinosorboside	Arabinoxyluloside
Mélibiose	Mélibiosidosorboside	Mélibiosidoxyluloside
	(Pseudoraffinose)	
Lactose	Lactosidosorboside	Lactosidoxyluloside

La lévane-sucrase de *B. subtilis* ne possède donc pas une spécificité étroite vis-à-vis du radical transféré. Nous avons montré que dans la moitié cétose du glucosidocétoside donateur il est possible de modifier les substituants sur le carbone 5 du cycle furanique. Par rapport au radical β-D-fructofuranosyl du saccharose, l'inversion de la position du groupe CH_2OH en 6, qui conduit au radical α-L-sorbofuranosyl, de même que le remplacement de ce groupe alcool primaire par un hydrogène, qui conduit au radical β-D-xylulofuranosyl ne suppriment pour l'enzyme ni la possibilité de transfert du cétosyl, ni la capacité d'échange de la moitié glucose.

(1) C. Péaud-Lenoël, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 747; *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 473.
(2) S. Hestrin et G. Avigad, *Biochem. J.*, 69, 1958, p. 388.
(3) W. Z. Hassid, M. Doudoroff et H. A. Barker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1394; *J. Biol. Chem.*, 168, 1947, p. 725.
(4) S. Hestrin, D. S. Feingold et G. Avigad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6710; *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 295; G. Avigad, *J. Biol. Chem.*, 229, 1957, p. 121.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 MAI 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

M. **Henri Moureu** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, parmi les Académiciens libres, par la mort de M. *Albert Pérard.*

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats au poste de Directeur de l'Institut de météorologie et de physique du globe de l'Algérie.

(Renvoi à la Section d'Astronomie.)

L'Académie est informée

— de la création à Paris, d'un **Centre national de documentation horticole**;

— de l'organisation du **IIIe Congrès international de cybernétique**, qui aura lieu à Namur, Belgique, du 11 au 15 septembre 1961.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Pierre-Paul Grassé** fait hommage à l'Académie du tome IV, en deux volumes, de l'*Encyclopédie française*, consacré à *La Vie. Fondement, maintien, reproduction*, dont il a dirigé la publication et écrit l'*Introduction* et plusieurs articles.

M. **Raymond Cornubert** fait hommage d'une série de tirages à part de ses travaux de stéréochimie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Année géophysique internationale. Participation française. Série IV. Fascicule 1 : *Aurores et ciel nocturne : L'observation des aurores pendant l'année et la coopération géophysiques internationales* (1957-1959), par Daniel Barbier et Gilbert Weill; *Photométrie photoélectrique de l'aurore*

à Port aux Français (*Kerguelen*) (11 *août* 1957-31 *mars* 1959), par DANIEL BARBIER et ANDRÉ PÉRON; *Photométrie photoélectrique de la luminescence du ciel nocturne aux Observatoires de Haute Provence et de Tamanrasset* (*mai* 1957-*janvier* 1960), par DANIEL BARBIER.

2° Académie des sciences du Kazakstan. Section de géographie : *Ozera severnogo Kazakhstana* (*Lacs du Kazakstan septentrional*).

3° Id. Institut de zoologie. ALEKSANDR VALIL'EVITCH ATHANAS'EV *Zoogeografija Kazakhstana* (*Zoogéographie du Kazakstan*). — IGOR ALEKSANDROVITCH DOLGOUCHIN. *Ptitsy Kazakhstana.* Tom I (*Oiseaux du Kazakstan*).

4° Id. Institut de pédologie. *Potchvy Kazakhskoï SSR.* I, II, III. (*Sols du Kazakstan.*)

5° Id. *Troudy Karagandinskogo botanitcheskogo Sada.* Tom I. (*Travaux du Jardin botanique de Karangada*).

6° Instituto de investigação cientifica de Angola. Centro de documentação cientifica. *Boletim bibliografico.* N° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE FONDAMENTALE. — *Analyse des inégalités de la rotation de la Terre.* III. *Examen d'une nouvelle hypothèse; conclusion.* Note (*) de M. **André Danjon**.

L'anomalie de la rotation de la Terre à laquelle j'ai consacré récemment deux Notes ([1]), désignées ci-après par N I et N II, vient de faire l'objet d'un Rapport de M. W. Markowitz ([2]), où l'on trouve notamment une brève étude des résultats tirés des déterminations de temps faites à Washington et à Richmond (Floride), ainsi qu'une courbe représentant la variation de la différence TU 2 — TA (*fig.* 14 du Rapport), que l'on peut rapprocher, au signe des ordonnées près, de mes diagrammes TA — TCI (N II, *fig.* 1). M. W. Markowitz ayant fait usage des corrections du B. I. H., sa courbe porte encore la trace d'une inégalité annuelle résiduelle, due vraisemblablement à l'erreur systématique des catalogues ([3]), mais on y reconnaît à première vue l'accident très apparent, en forme de V, qui s'étend sur une grande partie de l'année 1959. A ce sujet, M. W. Markowitz écrit : « TU 2 est anormal en 1959. Toutefois, l'anomalie commence vers le mois de mars, c'est-à-dire 4 mois environ avant l'événement de juillet 1959 ».

Voilà le problème nettement circonscrit : il ne s'agit plus, comme au Symposium d'Helsinki, de savoir s'il y a eu ou non une anomalie de la rotation de la Terre en 1959, puisque sa réalité est confirmée par le Rapport de M. W. Markowitz; mais seulement d'en discuter la nature et la chronologie. En fait, le choix n'est possible qu'entre les deux hypothèses suivantes.

Hypothèse A. — On admet que *le terme annuel, au sens défini dans* NI, *se reproduit semblable à lui-même d'année en année*, ce qui justifie l'emploi d'une courbe moyenne annuelle pour la détermination de TA — TCI. Cette hypothèse ayant été longuement développée dans mes deux précédentes Notes, il suffira d'en reproduire ici les résultats sous la forme expressive de la figure 1, où l'on voit, de bas en haut, pour l'intervalle de 1956,2 à 1960,2, successivement : la courbe *calculée* représentant le terme chandlérien; la courbe *calculée* de la variation progressive TA — TCI — 474,8 $(t - t_0)$; enfin la variation annuelle (au sens de N I) d'après les observations. La somme des ordonnées des trois graphiques représente donc exactement les valeurs *observées* de TA—TU0—474,8 $(t - t_0)$. Comme on peut s'en assurer, le terme annuel est presque périodique, les courbes relatives à chacune des quatre années ne s'écartant guère de la courbe moyenne, compte tenu des erreurs d'observation.

L'hypothèse A conduit donc à une solution cohérente et bien déterminée, indépendante de toute opération arbitraire. La courbe annuelle pour 1959 ne diffère pas des autres. Dans l'ensemble de la figure 1, il ne se présente qu'un seul accident, mais très net, c'est le point anguleux de la courbe TA — TCI à une date voisine du 20 juillet 1959. Cette époque est aussi celle d'une suite d'éruptions solaires d'une importance exceptionnelle, sources d'émissions radioélectriques de type IV, suivies de phénomènes terrestres auxquels les géophysiciens s'accordent à attribuer un caractère inhabituel. Pour ma part, je me refuse à voir dans ce synchronisme un motif de suspicion suffisant pour nier la réalité du point anguleux. Dès le mois d'octobre 1959, j'avais reconnu son existence sur

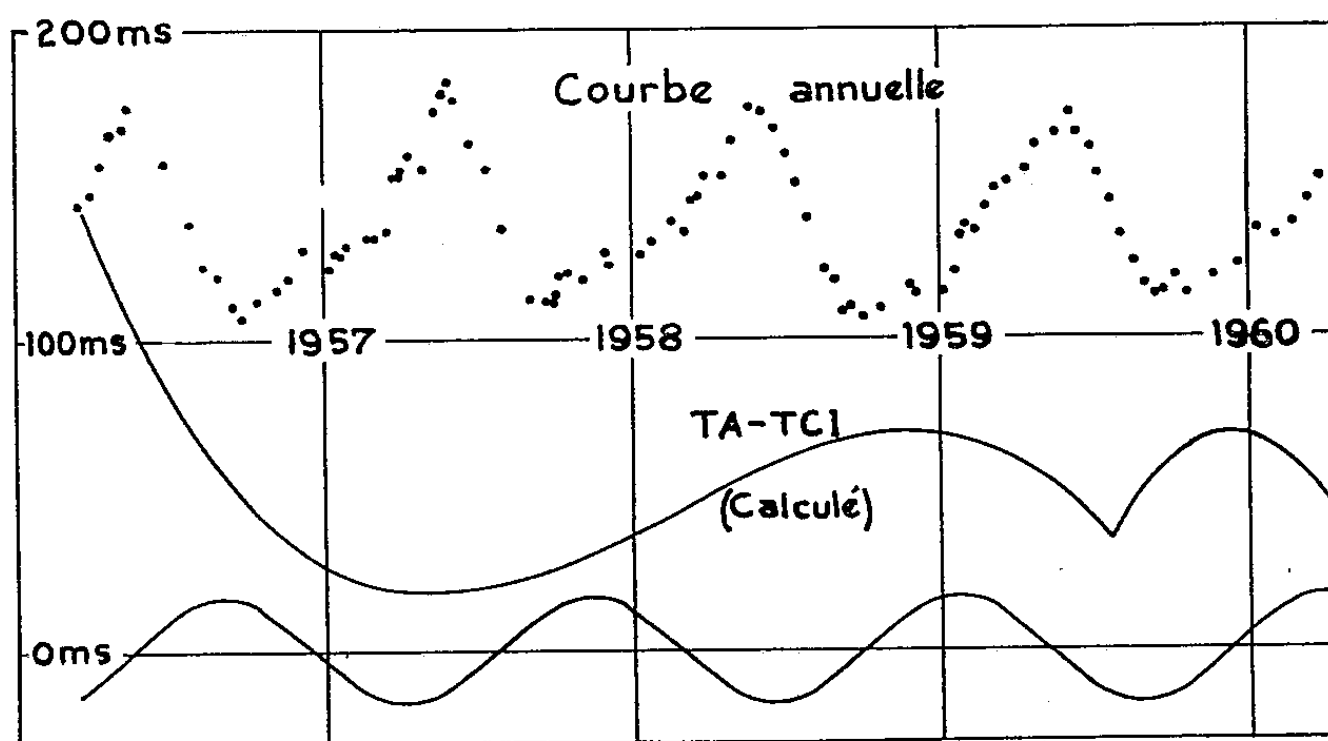


Fig. 1. — Hypothèse A. *De bas en haut :* Courbe calculée représentant le terme chandlérien; courbe calculée représentant la quantité TA-TCI-474,8 $(t - t_0)$; variation annuelle observée. La somme des trois ordonnées restitue la quantité TA-TU 0-474,8 $(t - t_0)$ telle qu'elle est donnée par l'observation, à Paris.

un diagramme que je tiens moi-même à jour, mais c'est seulement à la lecture de l'*I. G. Y. Bulletin* de janvier 1960 que je pris conscience de l'intensité vraiment insolite des éruptions solaires de juillet 1959. Je n'ai pas eu à solliciter les faits pour les besoins de la cause, ils se sont imposés d'eux-mêmes.

Hypothèse B. — Supposons maintenant que la variation progressive, c'est-à-dire la différence TA — TCI (ou, avec les conventions de M. W. Markowitz, TU 2 — TA) soit continue, ainsi que sa dérivée première : la durée de la rotation de la Terre ne peut alors subir de changements brusques du fait de la variation progressive; mais alors, *il faut reporter sur la variation annuelle les anomalies* que l'hypothèse A mettait au compte de cette variation progressive.

Tandis que, dans l'hypothèse A, la solution du problème est univoque et ne laisse aucune place à l'interprétation personnelle, il en est autrement dans l'hypothèse B. Pour lever cette indétermination, M. W. Markowitz

admet que TU 2 — TA peut être représenté correctement par une suite d'arcs de parabole tangents entre eux aux points de raccordement. La continuité de la durée du jour est ainsi assurée, mais le taux de sa variation progressive, qui dépend de la dérivée seconde et reste donc constant entre deux époques de transition, change brusquement quand on passe d'un arc de parabole au suivant. Selon M. W. Markowitz, ce taux aurait changé de valeur et même de signe le 8 septembre 1957, sans qu'aucune explication soit donnée de ce fait. Retenons-en la date, qui ne joue évidemment aucun rôle dans l'hypothèse A.

Si l'on se reporte à la figure déjà mentionnée de son Rapport, on constate que M. W. Markowitz ne s'astreint pas à représenter très exactement les points observés, puisque l'arc de parabole qu'il trace laisse d'un

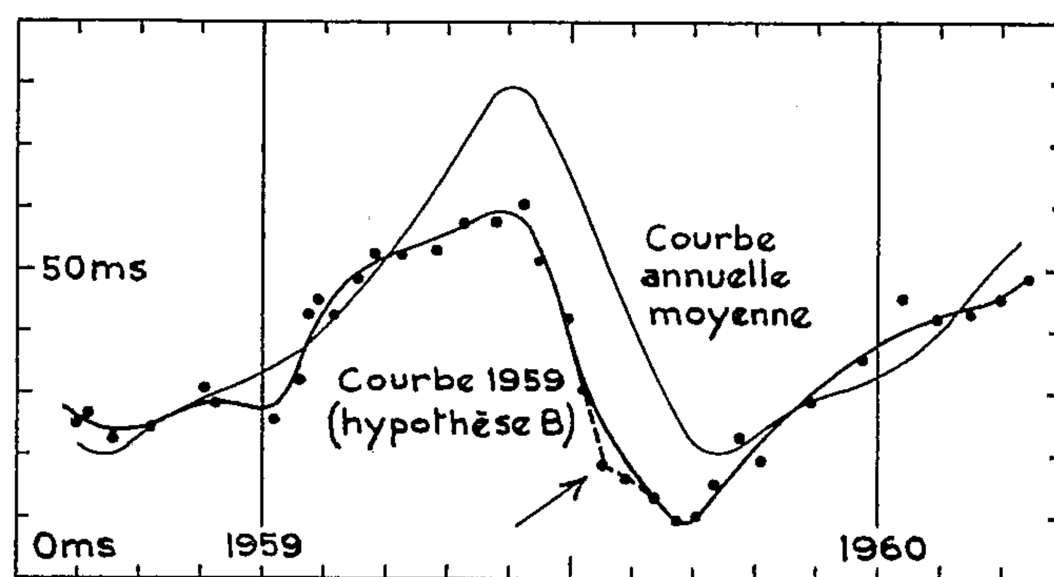


Fig. 2. — Hypothèse B. Courbe annuelle déformée (1959) et courbe moyenne.

même côté tous les points, obtenus de décembre 1957 à mai 1960, à l'exception des points de l'intervalle critique de mars à septembre 1959, lesquels sont tous de l'autre côté. Avec des changements minimes, les deux polynomes en θ et τ de N II représenteraient les observations de Washington et de Richmond plus correctement que la parabole proposée.

Mais comme il s'agit de mettre à l'épreuve l'hypothèse B, adoptons cette parabole; soit, à une constante près et en millisecondes,

$$14{,}8(t - 1959{,}0) - 15{,}2(t - 1959{,}0)^2.$$

Appliquée aux valeurs de TA — TU 1/2 de Paris, déjà corrigées d'une marche annuelle de 474,8 ms, cette seconde correction fournit la courbe annuelle pour l'année 1959, dans l'hypothèse B (*fig.* 2). Comme il était facile de le prévoir, cette courbe présente un point anguleux à l'époque 1959,55 (devant la flèche), mais ici, il se présente de telle façon qu'on peut arrondir l'angle sans s'écarter beaucoup des points observés. C'est ce que j'ai fait, puisqu'il s'agissait de développer toutes les conséquences de l'hypothèse B, mais aussi, pour prévenir les objections qu'on n'aurait pas manqué de m'opposer. Je tiens cependant à faire remarquer que nous sommes ici en plein arbitraire : les deux arcs de courbe qui abou-

tissent au point anguleux sont déterminés l'un et l'autre par des points convenablement espacés et bien alignés, et le tracé marqué par des tirets est, *a priori*, le plus probable.

Pour mesurer la déformation de la courbe ainsi obtenue, il faut la comparer à celle d'une année normale. On peut utiliser ici la courbe moyenne annuelle fournie par l'hypothèse A, parce qu'elle représente bien les observations des années 1957 et 1958 rapportées à l'arc de parabole. Sur la figure 2, on a assuré autant que possible la coïncidence des deux courbes au début et à la fin de 1959. Les deux tracés s'écartent alors notablement l'un de l'autre entre les époques 1959,20 et 1959,80, l'amplitude totale de la variation étant de 50 ms en 1959, au lieu de 60 ms, valeur normale. Le maximum a lieu à l'époque habituelle (1959,41), tandis que le minimum est avancé de plusieurs semaines ([4]). La courbe de la figure 2 est donc nettement déformée.

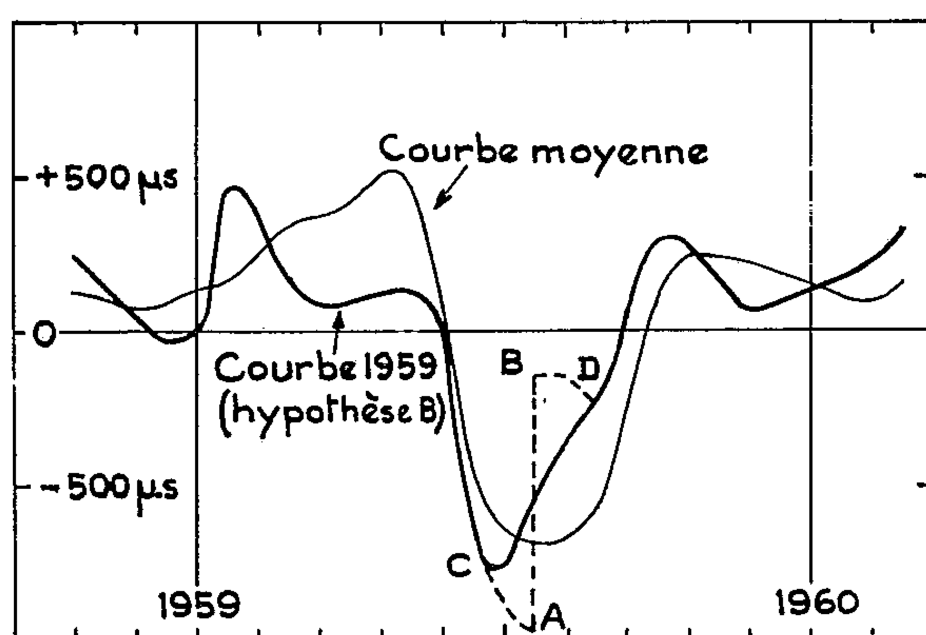


Fig. 3. — Hypothèse B.
Variation de la durée du jour en 1959, comparée à sa variation normale.

Mais comme il s'agit principalement de la durée de la rotation de la Terre, il est plus suggestif de comparer entre elles les courbes dérivées (*fig.* 3). Dans l'hypothèse B, cette durée est décroissante de 1959,13 à 1959,40, alors qu'elle croissait à la même époque en 1957 et 1958. La rotation de la Terre aurait donc été accélérée, dans cette hypothèse, de la fin de février à la fin de mai 1959. Puis la cause perturbatrice cesse d'agir pendant le mois de juin, la décroissance de la durée de la rotation de la Terre reprenant alors son cours normal. Mais brusquement, au début de juillet (point C), elle se met à croître, d'abord très rapidement, alors que, dans une année normale, elle reste sensiblement constante pendant les mois d'août et de septembre. En remplaçant le point anguleux de la courbe annuelle de 1959 par un arrondi, nous avons remplacé le segment AB (*fig.* 3), qui correspond à une discontinuité, par l'arc de courbe CD, sans autre bénéfice que d'avoir avancé de deux ou trois semaines le début du ralentissement anormal de la rotation de la Terre : maigre avantage d'une opé-

ration suspecte. Le ralentissement conserve un taux élevé jusqu'à la fin d'octobre 1959.

Telles sont les complications que dissimule sous une apparente simplicité l'hypothèse B, imaginée pour supprimer la brusque variation du 20 juillet, et surtout, pour détruire le synchronisme entre cette variation et un certain événement solaire. Quoiqu'on fasse, l'anomalie principale reste celle du mois de juillet, dont on n'est parvenu à avancer le début de deux ou trois semaines qu'en traçant arbitrairement la courbe de la figure 2 en dehors des points observés. L'hypothèse B entraîne en outre diverses anomalies secondaires : un changement inexpliqué du taux de la variation progressive de la durée du jour survenu le 8 septembre 1957; une accélération anormale de la rotation de la Terre, du 15 février au 1er juin 1959; une décélération non moins anormale d'août à octobre, prolongeant le phénomène principal.

L'hypothèse B déplace l'anomalie de 1959 parce qu'elle l'étale. On n'en donne donc pas une idée complète en disant, avec M. W. Markowitz, qu'elle a commencé en mars 1959 si l'on n'ajoute pas qu'elle a duré huit mois, avec un maximum accusé en juillet. Une conséquence singulière de cette hypothèse est que cette anomalie se compense. On comprendrait que l'avance prise par le Temps Universel au cours du premier semestre de l'année 1959 reste acquise : on a cherché à expliquer la marche imprévisible des fluctuations B de Spencer Jones en les considérant comme l'accumulation d'avances et de retards aléatoires. Mais la représentation admise par M. W. Markowitz comporte *nécessairement* une compensation de l'avance par un retard équivalent au cours du second semestre; il suffit pour s'en convaincre, d'examiner la figure 14 de son Rapport. Cette autocompensation est pour le moins suspecte; elle trahit le caractère artificiel de l'hypothèse B.

Conclusion. — La simplicité n'est assurément pas un critère de vérité, mais, considérées comme hypothèses de travail destinées à stimuler l'intérêt des géophysiciens pour une question difficile mais importante, l'hypothèse A est certainement préférable à l'hypothèse B. La première a beaucoup plus de chances d'être féconde que la seconde. L'explication d'un phénomène terrestre bien déterminé et bien localisé dans le temps, coïncidant avec une salve d'éruptions solaires mémorables, est un problème plus attrayant que celle d'une suite de changements mal définis, difficiles à situer, et sans lien avec quelqu'autre événement que ce soit.

L'hypothèse A qui implique une discontinuité de la durée de la rotation de la Terre survenue en juillet 1959 est celle qui rend compte, de la manière la plus simple et la plus cohérente, des déterminations astronomiques de temps. Le synchronisme de cette discontinuité et de ce que les géophysiciens ont appelé *l'événement de juillet* 1959 donnera peut-être la clé des fluctuations de la rotation de la Terre, entourées, jusqu'à présent, d'un mystère impénétrable. Cette perspective d'avenir mérite bien quelque considération.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2039 et 2343.

(2) *Report to C. O. S. P. A. R. on the Rotation of the Earth and the July* 1959 *Event*, 4 April 1961.

(3) Bien que je me sois amplement expliqué sur ce point à diverses reprises, on me demande encore pourquoi je n'adopte pas les corrections du Bureau International de l'Heure, calculées à l'Observatoire de Paris sous ma direction. Dois-je répéter que ces corrections ne peuvent inclure les erreurs systématiques des catalogues, que les astronomes tiennent trop souvent et bien à tort pour négligeables ? Et que, d'autre part, j'ai exprimé les plus expresses réserves sur les positions du pôle déduites de mesures de latitudes, sur la signification du terme de Kimura, etc. (*Bull. Astr.*, 23, 1960, p. 187-230). Erreurs des catalogues, incertitude des résultats du Service International des Latitudes, telles sont les raisons qui m'ont fait adopter le mode de réduction décrit dans N I.

(4) Dans N II, il est fait mention d'un décalage de phase de *plusieurs mois*. Il faut lire : *de plus d'un mois*. *Voir*, dans N II, ce qui se rapporte à l'oscillation de décembre 1958-janvier 1959.

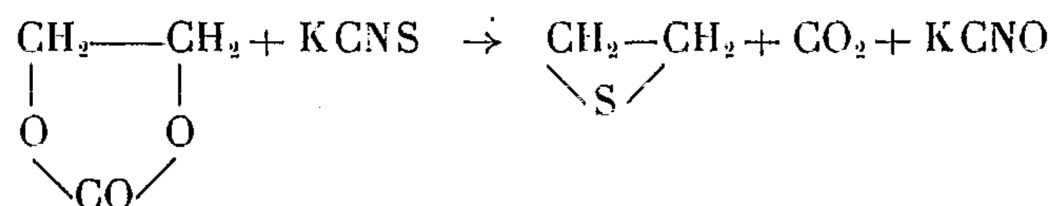
(*Observatoire de Paris.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action du sulfure d'éthylène et du sulfure de propylène sur la cellulose.* Note (*) de M. **Georges Champetier** et Mme **Françoise Hennequin-Lucas.**

Le sulfure d'éthylène et le sulfure de propylène réagissent sur l'alcalicellulose ou la cellulose mercerisée à inclusion de benzène en donnant des dérivés cellulosiques à chaînes latérales de polysulfure, se réticulant par oxydation avec formation de fonctions disulfure. Étude des conditions de réaction, de la constitution des produits obtenus et de leurs propriétés.

L'oxyde d'éthylène réagit sur la cellulose en donnant des hydroxyéthylcelluloses ([1]). Nous avons recherché s'il est possible de greffer sur les chaînes cellulosiques des fonctions sulfhydrile, par une réaction analogue avec des épisulfures, notamment avec le sulfure d'éthylène, le plus simple d'entre eux et le plus réactif.

Le sulfure d'éthylène a été obtenu par action du carbonate d'éthylène sur le thiocyanate de potassium ([2]),



1. Réaction du sulfure d'éthylène sur l'alcalicellulose. — L'alcalicellulose est préparée par trempage de coton-linters dans une solution de soude à 18 %, essorage et pressage. Le sulfure d'éthylène, en solution ou non dans un diluant, est ensuite ajouté à l'alcalicellulose déchiquetée et l'ensemble est laissé à la température ordinaire. Après un certain temps de réaction, le dérivé cellulosique est lavé à l'eau, puis traité par extraction au xylène au Kumagawa pour éliminer le polysulfure d'éthylène qui s'est formé pendant la réaction. L'extraction est pratiquement complète en 5 h.

Le nombre de molécules de sulfure d'éthylène fixé par motif celloglucane (module de substitution M. S.) se déduit du pourcentage de soufre s dans le dérivé cellulosique, déterminé par analyse élémentaire : il peut atteindre 5,

$$\text{M. S.} = \frac{162s}{3\,200 - 60s}.$$

2. Réaction du sulfure d'éthylène sur la cellulose a « inclusion ». — Pour effectuer la réaction dans des conditions plus douces et en milieu plus homogène, nous avons remplacé l'alcalicellulose par une cellulose à inclusion de benzène ([3]) préparée à partir d'une cellulose mercerisée gonflée d'eau. L'eau était déplacée par du méthanol et celui-ci par du benzène. La réaction de la cellulose à inclusion, imprégnée de benzène, avec le sulfure d'éthylène est très lente à la température ordinaire, et même

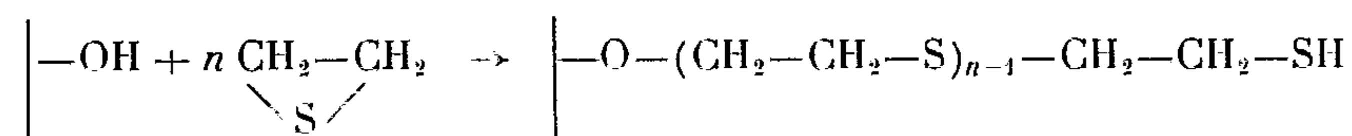
à température plus élevée en l'absence de catalyseur. Nous avons opéré à 56° avec divers catalyseurs (acide perchlorique, acide trichloracétique, éthérate de trifluorure de bore, pipéridine). Les meilleurs résultats sont obtenus avec la pipéridine, toutefois les modules de substitution atteints sont toujours plus faibles qu'avec l'alcalicellulose.

3. Constitution des dérivés cellulosiques sulfurés. — Les dérivés obtenus présentent une constitution assez complexe, car ils peuvent renfermer simultanément :

— des *fonctions hydroxyle* n'ayant pas réagi;

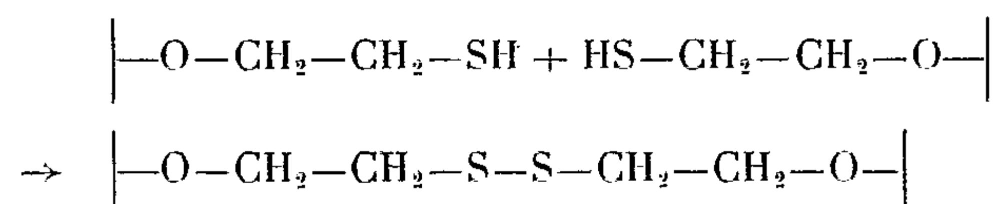
— des *fonctions sulfure* dues à l'enchaînement de plusieurs motifs $—CH_2—CH_2—S—$, puisque le module de substitution est souvent supérieur à 3;

— des *fonctions mercaptan* provenant de la réaction



$$|—OH + n\,CH_2—CH_2(S) \rightarrow |—O—(CH_2—CH_2—S)_{n-1}—CH_2—CH_2—SH$$

— des *fonctions disulfure* résultant de l'union, par oxydation, des fonctions sulfhydrile portées par une même chaîne cellulosique, ou par des chaînes voisines, ce qui entraîne, dans ce dernier cas, une réticulation du dérivé cellulosique



$$|—O—CH_2—CH_2—SH + HS—CH_2—CH_2—O—|$$
$$\rightarrow |—O—CH_2—CH_2—S—S—CH_2—CH_2—O—|$$

a. Le dosage des groupes hydroxyle libres a été effectué par acétylation. Cependant l'acétylation en milieu pyridinique ([4]) donne des résultats incertains, variant avec la température d'acétylation. Au-delà de 80°, le dérivé cellulosique se colore fortement en brun. Aussi l'acétylation a été réalisée à la température ordinaire par un mélange d'anhydride et d'acide acétiques en présence d'acide perchlorique ([5]). Le taux d'acétyle a été ensuite déterminé par la méthode d'Eberstadt ([6]); il atteint une valeur constante après 50 à 60 h. Le nombre d'hydroxyles acétylés est inférieur à 3 par motif celloglucane. La différence à 3 donne le nombre d'hydroxyles ayant réagi avec le sulfure d'éthylène par motif celloglucane, c'est-à-dire le *degré de substitution* (D. S.) du dérivé cellulosique sulfuré;

b. Le dosage des groupes sulfhydrile a été effectué par iodométrie et par alcalimétrie, les thiols ayant des propriétés acides faibles. Ces deux méthodes ont donné un résultat nul, montrant la disparition des fonctions mercaptan par oxydation entre les chaînes latérales. Nous avons cependant vérifié que les fonctions sulfhydrile apparaissent bien dans un premier stade réactionnel, en effectuant, sous azote, la réaction du sulfure d'éthylène sur une cellulose mercerisée à inclusion de benzène, ainsi que l'acétylation de la polythioéthylcellulose obtenue. Le taux d'acétyle par motif

celloglucane correspond bien alors à celui d'un triacétate. En évitant l'oxydation, on peut donc mettre en évidence les groupes sulfhydrile, et ceux-ci s'acétylent comme les hydroxyles.

4. Étude des conditions de réaction. — Dans la réaction du sulfure d'éthylène sur l'alcalicellulose, le module de substitution augmente rapidement avec le degré de pressage du dérivé sodé, mais le degré de substitution diminue et, par conséquent, le degré de polymérisation des greffons

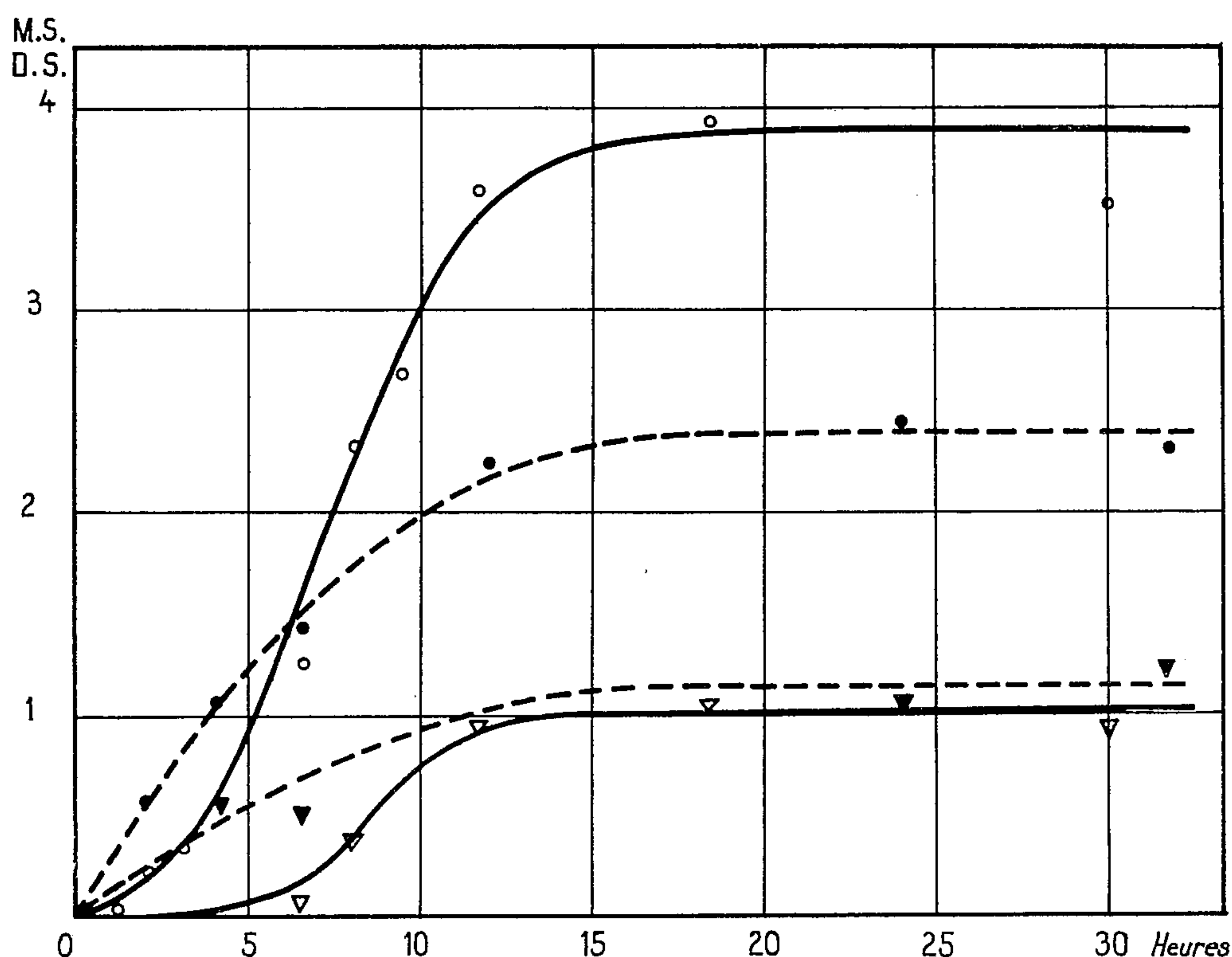


Fig. 1. — Variation du module et du degré de substitution en fonction du temps.
Alcalicellulose ————. M. S. : O; D. S. : ∇.
Taux de pressage : 2,74; diluant : éther (31 ml pour 5,25 g cellulose).
C_2H_4S : 6,8 mol par $C_6H_{10}O_5$.
Cellulose à inclusion — — — —. M. S. : ●; D. S. : ▼.
Cellulose (4 g) à inclusion de benzène (66 ml); T : 55°; C_2H_4S : 4,9 mol par $C_6H_{10}O_5$.

de polysulfure augmente. La présence d'un diluant (dioxanne, acétone, éther, benzène) ralentit la réaction; la variation relative du module et du degré de substitution correspond à une forte diminution du degré de polymérisation des chaînes latérales de polysulfure. C'est le benzène qui conduit au degré de substitution le plus élevé et au degré de polymérisation le plus faible. On peut en conclure que le degré de polymérisation du sulfure d'éthylène greffé sur la cellulose est fortement accru quand la concentration en soude dans le milieu réactionnel augmente, qu'on fasse varier celle-ci en agissant sur le degré de pressage de l'alcalicellulose ou sur la quantité de diluant.

Le module et le degré de substitution croissent avec le temps de réaction (*fig.* 1) et avec la quantité de sulfure d'éthylène en excès (*fig.* 2). Des résultats analogues sont obtenus pour la réaction du sulfure d'éthylène sur la cellulose à inclusion. Dans les deux cas, le degré de polymérisation des chaînes latérales de polysulfure décroît quand le module de substitution augmente; la variation est linéaire (*fig.* 3), ce qui différencie les réactions de fixation du sulfure d'éthylène et de l'oxyde d'éthylène sur la

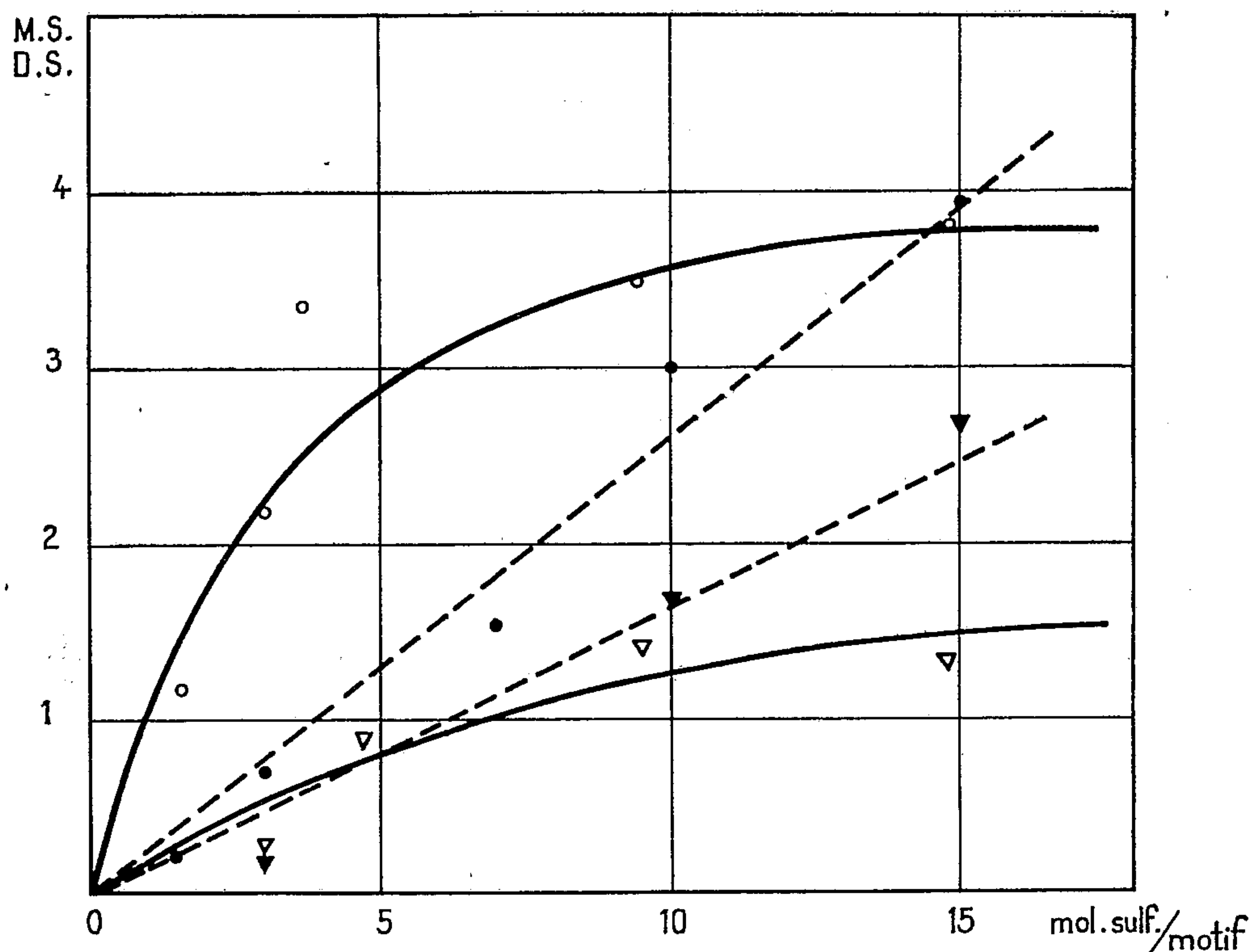


Fig. 2. — Variation du module et du degré de substitution en fonction du nombre de molécules de sulfure d'éthylène mises en réaction.
Alcalicellulose ————. M. S. : ○; D. S. : ▽.
Taux de pressage : 2,74; durée de réaction : 8 h;
diluant : éther (31 ml pour 5,25 g cellulose).
Cellulose à inclusion — — — —. M. S. : ●; D. S. : ▼.
Cellulose (4 g) à inclusion de benzène (66 ml); durée de réaction : 9 h 30; T : 55°.

cellulose. J. Quinchon (¹) a montré, en effet, que l'oxyde d'éthylène réagit plus rapidement sur les hydroxyles des chaînes latérales oxyéthyléniques que sur les hydroxyles primaires de la cellulose; il y a donc, dans ce cas, allongement progressif de la chaîne latérale polyoxyéthylénique au fur et à mesure que la réaction se poursuit. Il doit en être de même pour la réaction de fixation du sulfure d'éthylène, mais l'oxydation des groupes sulfhydrile terminaux intervient, avec une probabilité d'autant plus grande que les chaînes de polysulfures sont plus longues, et fait disparaître les groupes sulfhydrile terminaux. La réaction du sulfure d'éthylène se

reporte donc sur les hydroxyles cellulosiques restant. En même temps la concentration en sulfure d'éthylène diminuant, les nouvelles chaînes polysulfures formées ont un degré de polymérisation de plus en plus faible. Le degré de polymérisation des chaînes latérales polysulfure varie donc notablement des premières aux dernières formées, surtout dans le cas de la réaction avec l'alcalicellulose. La réaction sur la cellulose à inclusion est plus homogène par suite de la solubilité du sulfure d'éthylène dans le benzène qui permet une meilleure accessibilité dans les fibres cellulosiques gonflées par ce solvant.

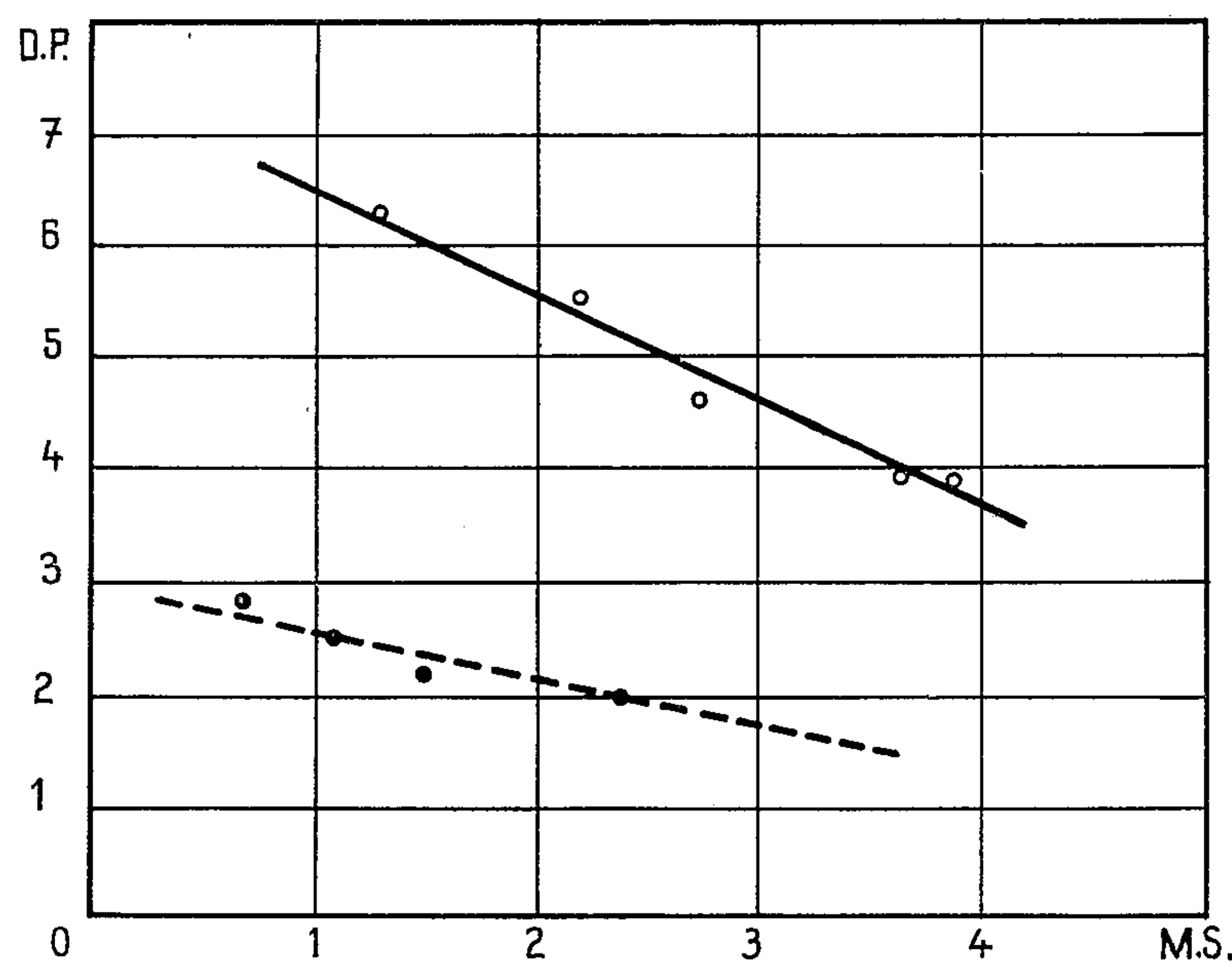


Fig. 3. — Variation du degré de polymérisation avec le module de substitution.
Alcalicellulose ————. Taux de pressage : 2,74;
diluant : éther (31 ml pour 5,25 g cellulose); C_2H_4S : 6,8 mol par $C_6H_{10}O_5$.
Cellulose à inclusion — — — —. T : 55°;
cellulose (4 g) à inclusion de benzène (66 ml); C_2H_4S : 4,9 mol par $C_6H_{10}O_5$.

5. Réaction avec le sulfure de propylène. — Le sulfure de propylène a été préparé par action de la thiourée sur l'oxyde de propylène en solution aqueuse ([7]). La réaction de fixation a été effectuée, comme précédemment sur l'alcalicellulose à la température ordinaire, et sur la cellulose mercerisée à inclusion de benzène en présence d'un catalyseur (éthérate de fluorure de bore ou pipéridine) à 55°. Avec la cellulose à inclusion, le module de substitution obtenu est très faible, mais avec l'alcalicellulose les résultats obtenus sont comparables à ceux décrits précédemment pour la fixation du sulfure d'éthylène.

6. Propriétés des dérivés cellulosiques sulfurés. — Ces dérivés sont totalement insolubles dans les solvants organiques quel que soit leur taux de soufre, ce qui est certainement imputable à leur réticulation par des chaînes transversales à fonction disulfure. Ils ont un degré de cris-

tallinité élevé et donnent des clichés de diffraction de rayons X nettement différents de ceux de la cellulose mercerisée et du polysulfure d'éthylène ou de propylène. Cette forte cristallinité, jointe à leur insolubilité, rend difficile la réduction des fonctions disulfure par l'acide thioglycolique qui ne coupe qu'un petit nombre de chaînes transversales sans modifier sensiblement les propriétés du dérivé cellulosique sulfuré. L'acide performique coupe par oxydation les fonctions disulfure, mais dégrade aussi fortement le dérivé cellulosique. Les dérivés cellulosiques sulfurés fixent le nitrate d'argent en solution aqueuse en formant des complexes, sans qu'il y ait désulfuration. L'équilibre de fixation est atteint en une vingtaine d'heures; la quantité d'argent fixée par motif celloglucane est une fonction linéaire du module de substitution.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) P. FOURNIER, *Thèse*, Paris, 1949; J. QUINCHON, *Thèse*, Paris, 1960; G. FROMENT, *Ind. Chim. Belge*, 23, 3-14, 1958, p. 115; J. B. MC KELVEY, B. G. WEBRE et E. KLEIN, *Text. Res. J.*, 29, 1959, p. 918.

(2) S. SEARLES et E. F. LUTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3168.

(3) H. KRAESSIG et E. SCHROTT, *Makromol. Chem.*, 13, 1954, p. 179.

(4) C. J. MALM, L. B. GENUNG et R. F. WILLIAMS, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 1942, p. 935.

(5) C. J. MALM, L. J. TANGHE, H. M. HERZOG et H. M. STEWART, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1958, p. 1061.

(6) L. B. GENUNG, RUSSEL et R. C. MALLAT, *Ind. Eng. Chem.*, 13, 1941, p. 369.

(7) F. G. BORDWELL et H. M. ANDERSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4959.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de la Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

MORPHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de la lumière et de la température sur la néoformation de racines par des tissus de Topinambour cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Roger Gautheret**.

La température influence considérablement la néoformation des racines par les tissus de Topinambour cultivés *in vitro*. Il existe un optimum qui dépend de la variété et de la saison. La lumière peut, selon la variété, exalter ou au contraire inhiber les processus de rhizogenèse.

L'action qu'exercent les facteurs physiques sur la néoformation des organes a fait l'objet de quelques travaux. Dès 1940-1942, nous avons montré que la production de bourgeons par des fragments de tissu cambial d'*Ulmus Campestris*, pouvait s'opérer à l'obscurité à condition que le milieu nutritif renferme un sucre mais que leur développement ultérieur exigeait l'intervention de la lumière ([1]). Nous avons par contre remarqué que les tissus d'Endive cultivés *in vitro* bourgeonnent à l'obscurité ([2]). Des études analogues entreprises par Skoog ([3]) sur des colonies de tissus de tumeurs produites par l'hybride *Nicotiana Glauca* × *N. Langsdorffii*, ont montré que, dans ce cas aussi, le bourgeonnement peut se faire à l'obscurité.

Des résultats discordants ont été également recueillis en étudiant l'action de la lumière sur la rhizogenèse. Travaillant sur des boutures de *Coleus Blumei*, traitées par de l'auxine, Moureau a constaté que la lumière stimulait la néoformation des racines ([4]). Cette action ne pouvait être de nature trophique car les boutures étaient abondamment ravitaillées en saccharose, mais on pouvait estimer que la lumière provoquait la synthèse, par les feuilles, d'un facteur de rhizogenèse s'accumulant dans la région basale des boutures. Au cours de ses études sur les cultures de tissus de tumeurs, produites par l'hybride *Nicotiana Glauca* × *N. Langdsdorffii*, Skoog ([3]) a observé que les racines apparaissaient toujours à la base des bourgeons néoformés. Dans ce cas, l'action éventuelle de la lumière sur la production des racines ne pouvait donc être que très indirecte, et nécessairement en rapport avec son action sur la callogenèse. D'autres travaux furent entrepris sur des cultures de racines *in vitro*. Robbins et Mavenal ([5]) puis White ([6]) affirmèrent que la lumière stimule la croissance et la ramification des racines isolées, tandis que Torrey ([7]) observa, au contraire, une action retardatrice. Quant à l'action de la température sur la néoformation des bourgeons ou des racines elle n'a fait l'objet que d'un très petit nombre de travaux. Signalons simplement que Skoog ([3]) a constaté que la néoformation des bourgeons par des colonies de tissus de l'hybride *Nicotiana Glauca* × *N. Langsdorffii* présente un optimum aux environs de 18°,

tandis que Geissbühler [8] a enregistré un optimum de 22°,5 pour la néoformation de radicelles par des racines isolées. Il nous a paru intéressant d'entreprendre des recherches de cet ordre, en utilisant, comme matériel, des fragments isolés de rhizomes de Topinambour, dont le comportement *in vitro* nous était particulièrement familier.

Technique. — Ces essais furent réalisés avec deux variétés de Topinambours, le Violet de Rennes et le Violet commun. Nous avons utilisé, comme milieu nutritif, la solution minérale de Heller additionnée de gélose, de glucose (5 %), de vitamine B_1 (10^{-6}) et d'acide naphtalène-acétique à des doses allant de 10^{-8} à 10^{-5}. Des fragments de rhizomes calibrés avec soin furent ensemencés dans les divers milieux puis, les cultures furent transportées dans des pièces maintenues à des températures échelonnées de 5 en 5° entre 1 et 36°. Certains explantats furent en outre maintenus à 38, 39 et même 40° dans certains cas. Les cultures furent divisées en deux lots, l'un conservé à l'obscurité, l'autre exposé pendant 12 h par jour à une lumière d'environ 500 lx produite par des tubes luminescents du type Atlas 40 W, 4 300° K. Signalons enfin que chaque condition était représentée par 12 explantats. Les cultures ont été observées journellement afin de saisir les processus de rhizogenèse susceptibles de se produire.

Résultats. — Dans le cas des tissus de la variété Violet commun, les processus de rhizogenèse furent très discrets; ils se manifestèrent dans des conditions de température assez strictes et pour une gamme de doses d'auxine assez étroite (tableau I). La lumière provoqua une inhibition très nette de la néoformation des racines (tableau I) ce qui était conforme aux résultats obtenus par Torrey [7] avec des racines isolées. Nous avons constaté que les racines néoformées étaient toujours minces et qu'elles s'allongeaient notablement.

TABLEAU I.

Phénomènes de rhizogenèse manifestés par des tissus de Topinambour de la variété Violet commun.

Les valeurs contenues dans ce tableau correspondent aux nombres moyens de racines produites par 10 explantats.

Températures (°C).	Doses d'acide naphtalène acétique.					
	10^{-7}.		10^{-6}.		10^{-5}.	
	Lumière.	Obscurité.	Lumière.	Obscurité.	Lumière.	Obscurité.
26	0	0	0	0	0	0
31	0	0	9	16	1	3
36	0	0	0	2	0	0

Dans le cas des tissus de la variété Violet de Rennes, les phénomènes de rhizogenèse furent bien plus intenses. Ils se manifestèrent pour des

gammes de températures et de doses d'auxines bien plus étendues que précédemment (tableau II).

TABLEAU II.

Phénomènes de rhizogenèse manifestés par des tissus de Topinambour de la variété Violet de Rennes

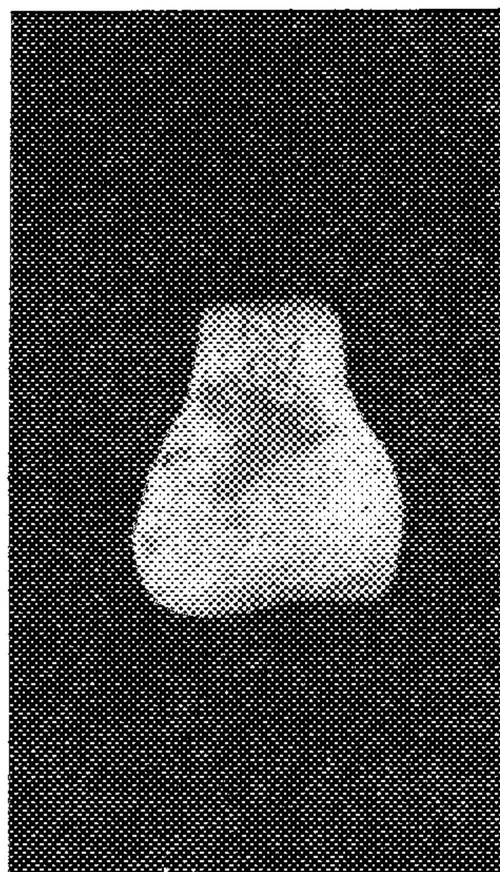
Les valeurs contenues dans ce tableau correspondent aux nombres moyens de racines produites par 10 explantats.

	Époques de l'année.							
	Octobre — Doses d'acide naphtalène acétique.						Mars Dose d'acide naphtalène acétique. —	
Tempé-ratures.	10^{-7}.		10^{-6}.		10^{-5}.		3.10^{-6}.	
(°C).	Lumière.	Obscurité.	Lumière.	Obscurité.	Lumière.	Obscurité.	Lumière.	Obscurité
11...	0	0	0	0	0	0	0	0
16...	1	0	4	0	2	0	9	0
21...	10	0	18	0	0	1	6	0
26...	13	2	44	6	0	0	16	4
31...	9	3	14	6	0	0	14	5
36...	0	0	0	0	0	0	32	3

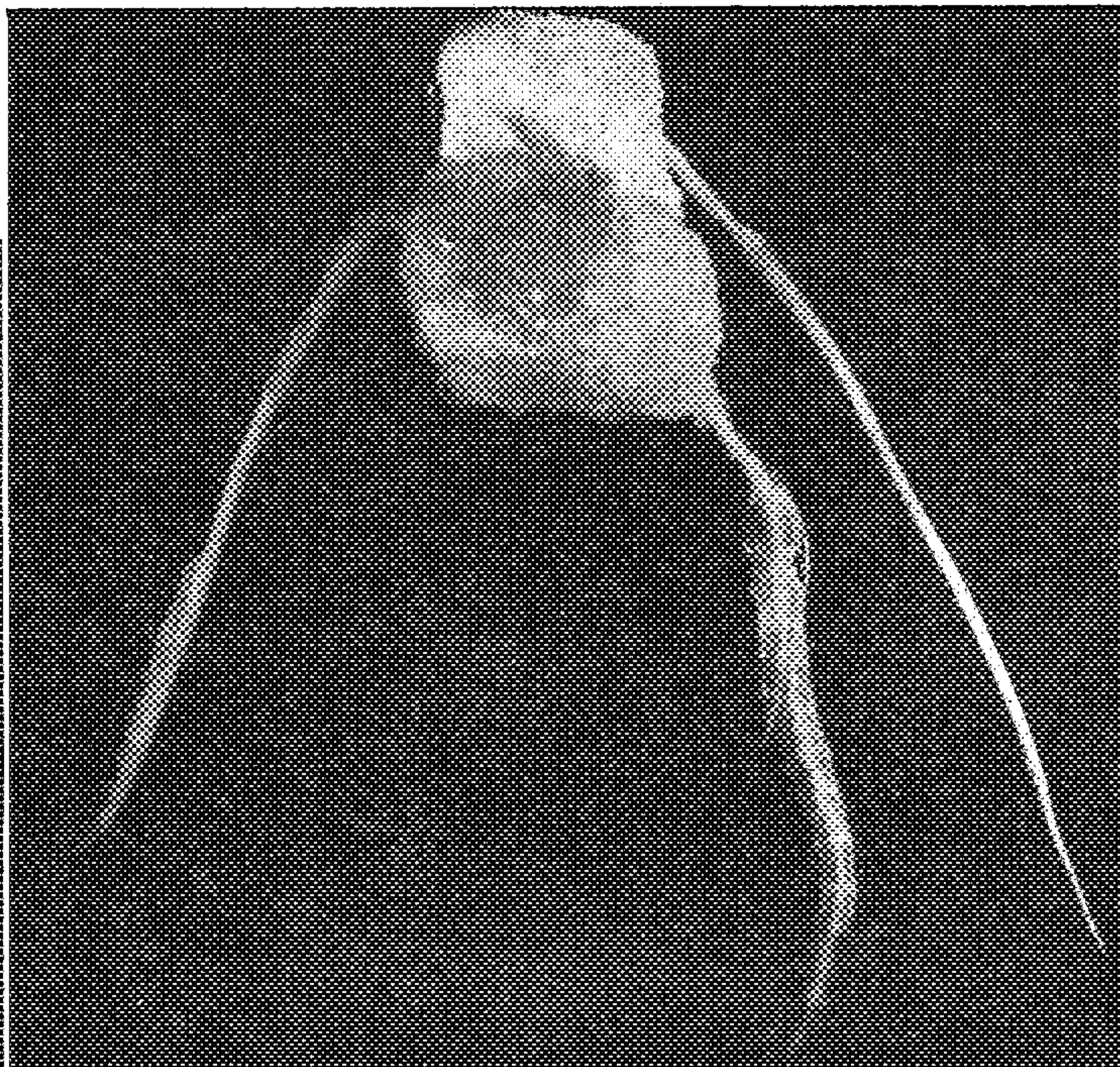
D'autre part, la néoformation des racines fut puissamment stimulée par la lumière (tableau II); les racines formées à l'obscurité étaient toujours minces et capables de s'allonger considérablement (*fig.* 1) tandis qu'à la lumière on obtenait deux types de racines; certaines apparaissaient précocement, au bout de 20 jours de culture et ne s'allongeaient que faiblement mais en revanche elles s'épaississaient considérablement (*fig.* 1) par suite de la transformation hyperhydrique de leur parenchyme cortical (*fig.* 3). D'autres se formaient très tard, après un mois de culture et s'allongeaient considérablement tout en demeurant presque aussi minces que celles formées à l'obscurité (*fig.* 1). L'examen de coupes histologiques permit de constater que ces racines possédaient une structure normale comme celles produites à l'obscurité (*fig.* 2).

Les essais dont nous venons de parler avaient été réalisés en hiver, sur des tissus provenant de tubercules mûrs. Un autre essai entrepris au printemps à partir de tubercules en train de recouvrer leur activité permit d'observer une action semblable de la lumière sur la rhizogenèse; mais, dans ce cas, le plus grand nombre de racines fut obtenu pour une température de 36° au lieu de 26° et la lumière exerça également une influence prépondérante sur la formation des racines.

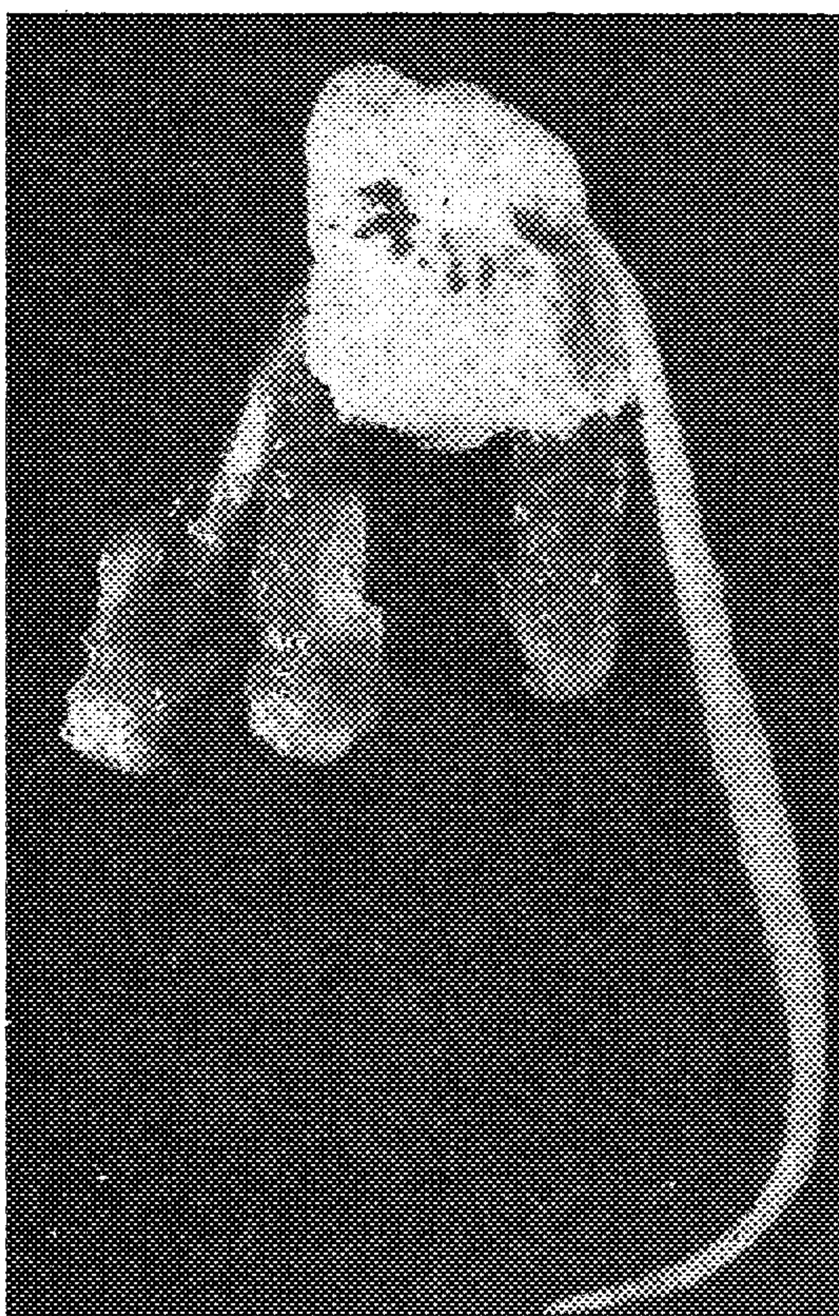
Le fait que les processus de rhizogenèse présentent des caractères différents pour les tissus des deux variétés, nous a suggéré de rechercher si cette faculté ne pouvait être conférée, par greffage de tissus, de la variété Violet de Rennes à la variété Violet commun. Ces greffages furent réalisés



A.



B.



C.

Fig. 1. — Néoformation de racines par des fragments de rhizomes de Topinambour (variété Violet de Rennes) cultivés *in vitro*.

A. Explantat cultivé à l'obscurité, à la température de 16° dans un milieu contenant 10^{-6} d'acide naphtalène acétique. On constate qu'il a simplement produit un cal.

B. Explantat cultivé à l'obscurité, à la température de 26°, dans un milieu contenant 10^{-6} d'acide naphtalène acétique. Il a produit des racines minces et longues.

C. Explantat cultivé à la lumière, à la température de 26°, dans un milieu contenant 10^{-6} d'acide naphtalène acétique. Il a produit des racines longues et minces et d'autres fortement gonflées.

de la manière suivante; on plaçait l'un contre l'autre deux fragments de rhizomes des deux variétés en opérant d'une manière telle que la face radiculaire de l'explantat provenant du type Violet de Rennes soit au contact de la face foliaire de celui de la variété Violet commun. Les deux explantats furent solidement assujettis au moyen d'une ligature. Une quarantaine de greffes furent ainsi préparées et, pour finir, nous avons transféré les couples d'explantats dans un milieu contenant 10^{-6} d'acide

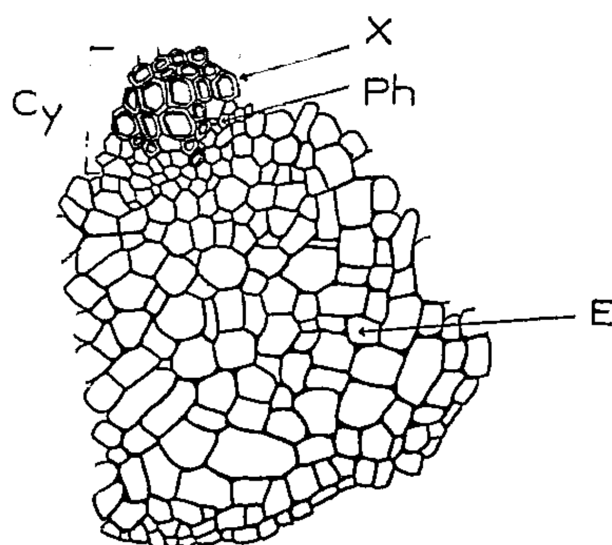


Fig. 2. — Coupe pratiquée dans une racine mince produite par un fragment de rhizome de Topinambour ayant été cultivé à l'obscurité. La structure est absolument normale. E, écorce; X, xylème; Ph, phloème; Cy, cylindre central.

naphtalène acétique en les orientant d'une manière telle que les fragments de rhizomes de la variété Violet commun soient au contact du substratum. Nous avons naturellement préparé des témoins constitués par des fragments isolés de l'une ou l'autre des deux variétés. Les cultures furent ensuite maintenues à 26° et exposées à la lumière.

Le greffage a réussi car, les explantats se sont soudés très rapidement mais, il se sont comportés comme s'ils avaient été cultivés seuls. Nous avons répété cette expérience en orientant les deux fragments de chaque couple d'une manière variée l'un par rapport à l'autre et aussi par rapport au milieu de culture. Aucun processus d'interaction n'a été observé. Nous avons également réalisé des homogreffes et, dans ce cas encore, chacun

des explantats s'est comporté comme s'il était seul. Nous ne sommes donc pas parvenu à transmettre, par greffage, l'hypothétique facteur de la rhizogenèse.

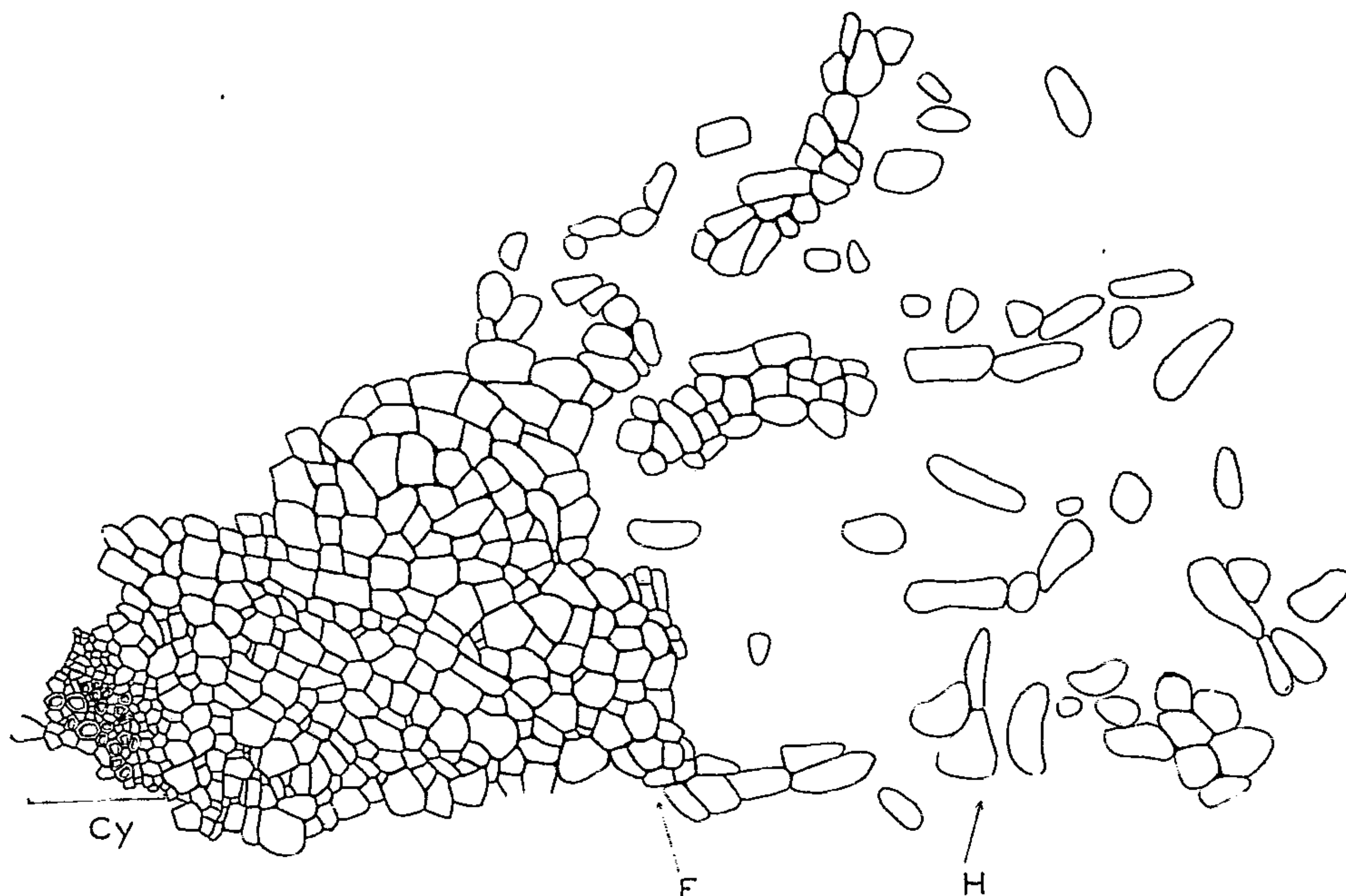


Fig. 3. — Coupe pratiquée dans une racine charnue produite par un fragment de rhizome de Topinambour ayant été cultivé à la lumière. On constate que les cellules de la partie périphérique de l'écorce (E) se sont hypertrophiées et séparées les unes des autres par suite d'une transformation hyperhydrique (H). Le cylindre central Cy ne présente pas d'anomalie.

On voit en somme que la température et la lumière exercent une action importante sur la néoformation des racines par les tissus de Topinambour. Il existe un optimum de température qui diffère selon la variété et selon la saison. Quant à la lumière elle exerce selon la variété une action stimulatrice ou inhibitrice sur la néoformation des racines.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) R. J. GAUTHERET, *Sciences*, 40, 1942, p. 95-128.
(2) R. J. GAUTHERET, *Rev. Cytol. Cytophysiol. Vég.*, 6, 1942, p. 87-180.
(3) F. SKOOG, *Amer. J. Bot.*, 31, 1944, p. 19-24.
(4) J. MOUREAU, *Bull. Soc. Bot. Belgique*, 73, 1940-1941, p. 142-199.
(5) W. J. ROBBINS et W. E. MANEVAL, *Bot. Gaz.*, 78, 1924, p. 424-432.
(6) PH. R. WHITE, *Plant. Physiol.*, 4, 1932, p. 613-628.
(7) J. G. TORREY, *Plant. Physiol.*, 27, 1952, p. 591-602.
(8) H. GEISSBÜHLER, *Bull. Soc. Bot. Suisse*, 63, 1953, p. 27-89.

(*Laboratoire de Biologie végétale P. C. B., 1re Section.*)

PHYSIOLOGIE. — *Le taux du cholestérol et des β-lipoprotéines chez les sujets âgés de l'agglomération parisienne.* Note (*) de MM. **Léon Binet**, **François Bourlière**, Mlle **Hélène Cendron** et M. **Meier Burstein**.

Le taux des β-lipoprotéines et du cholestérol a été étudié chez 210 sujets des deux sexes, cliniquement normaux et appartenant aux catégories socio-économiques supérieures. L'augmentation progressive des β-lipoprotéines avec l'âge cesse aux environs de 55 ans chez l'Homme et de 65 ans chez la Femme. Passé ces âges, les β-lipoprotéines sériques ont, comme le cholestérol, tendance à diminuer chez les personnes en bonne santé.

La plupart des recherches faites récemment [(1) à (4) et (9) à (18)] montrent que le taux du cholestérol s'élève régulièrement avec l'âge, chez l'Homme, pour atteindre un maximum autour de 55-60 ans et décroître ensuite. Dans un travail antérieur, l'un d'entre nous [M. Burstein et J. Samaille (5)], après étude de 1 770 donneurs de sang des deux sexes, âgés de 18 à 62 ans, a montré que les β-lipoprotéines sériques voyaient également leur taux s'élever avec l'âge pour atteindre entre 50 et 59 ans, la valeur moyenne de 5 g/l chez les hommes et de 4,75 g/l chez les femmes. Il était donc intéressant de pousser cette étude au-delà de la soixantaine pour voir si le déclin, passé cet âge, du cholestérol total s'accompagnait aussi d'une diminution des lipides de la fraction β-lipoprotidique.

Population-échantillon. — Nous avons donc étudié, dans ce but 210 sujets (113 hommes et 97 femmes), âgés de 50 à 89 ans, et se répartissant ainsi : 22 ♂ et 21 ♀ de 50 à 59 ans; 33 ♂ et 23 ♀ de 60 à 69 ans; 36 ♂ et 37 ♀ de 70 à 79 ans et 22 ♂ et 16 ♀ de 80 à 89 ans. Tous ces sujets étaient cliniquement normaux, sans symptômes de lésions cardio-vasculaires, rénales ou rhumatismales. La plupart des hommes exerçaient encore des professions libérales ou « intellectuelles » (universitaires, artistes, ingénieurs, industriels); les femmes, pour leur part, avaient toutes une vie sociale et familiale assez active.

Techniques. — Le cholestérol sérique a été dosé par la méthode de Pearson, le sang étant prélevé le matin à jeun. Les β-lipoprotéines ou lipoprotéines de faible densité, ont été dosées par turbidimétrie, après précipitation sélective par l'héparine en présence de chlorure de calcium, suivant la technique précédemment décrite [M. Burstein et J. Samaille (6)]. Les résultats sont exprimés en grammes de lipides de la fraction β-lipoprotidique par litre de sérum.

Résultats. — Les chiffres obtenus par nous sont résumés dans les deux tableaux suivants. Le cholestérol total (tableau I) ne s'élève plus après la soixantaine et diminue même nettement chez les femmes après 70 ans. En valeur absolue, la cholestérolémie des personnes âgées de sexe féminin est toujours plus forte que celle des hommes, ce qui ne les empêche pas,

soit dit en passant, d'avoir une longévité moyenne et maximale plus forte. La différence entre les sexes tend à s'amenuiser avec l'âge.

TABLEAU I.

Taux moyen du cholestérol sérique (g/l) *en fonction de l'âge et du sexe.*

Age	60-69.	70-79.	80-89.
Hommes	2,62	2,62	2,50
Femmes	3,04	2,80	2,58

Pour les β-lipoprotéines (tableau II), le maximum est atteint autour de 55 ans chez l'Homme et vers 65 ans seulement chez la Femme. Autour de 75 ans, les valeurs sont pratiquement les mêmes dans les deux sexes.

TABLEAU II.

Taux moyen des lipides (g/l) *de la fraction β-lipoprotidique en fonction de l'âge et du sexe.*

Age	50-59.	60-69.	70-79.	80-89.
Hommes	5,20	4,65	4,50	4,72
Femmes	4,59	4,88	4,52	4,59

Discussion. — Il ne paraît donc pas faire de doute que la β-lipoprotidémie, comme la cholestérolémie, atteint son maximum entre 55 et 60 ans et tend, par la suite, à diminuer. Gofman et ses collaborateurs [8] avaient déjà montré, en utilisant l'ultracentrifugation, que le taux des lipoprotéines de faible densité diminuait après 60 ans chez l'Homme, alors qu'il augmentait encore chez la Femme. Le petit nombre de sujets âgés dont disposaient ces auteurs ne leur avait cependant pas permis de pousser plus loin leur enquête. Utilisant notre méthode turbidimétrique, M. Ledvina et V. Soucek [11] viennent, de leur côté, de publier les résultats de dosages faits sur 801 sujets sains des deux sexes, dont les âges vont de la naissance à 80 ans. Comme nous, ils trouvent que le taux des β-lipoprotéines s'élève régulièrement jusqu'à 55 ans chez l'Homme et 70 ans chez la Femme pour baisser ensuite. Alors qu'à 35 ans, la β-lipoprotidémie des ♂ est beaucoup plus élevée que celle des ♀, c'est le contraire qui s'observe à 70 ans.

Conclusions. — Nous avons déterminé les variations du taux des β-lipoprotéines et du cholestérol chez 210 sujets sains âgés de plus de 50 ans, en précisant les variations de ce taux selon l'âge et le sexe. La β-lipoprotéinémie passe par un maximum aux environs de 55 ans chez l'Homme et de 65 ans chez la Femme. Chez les personnes âgées, la femme a toujours une cholestérolémie supérieure à celle de l'homme, mais la différence entre les sexes tend à s'estomper aux âges les plus avancés.

(*) Séance du 3 mai 1961.
(1) P. C. Ackermann, G. Toro et T. Khoim, *Clin. Chem.*, 5, 1959, p. 100.
(2) D. Adelsberg, L. E. Schaefer et A. G. Steinberg, *J. A. M. A.*, 162, 1956, p. 619.
(3) E. Azerad, J. Lewin, J. Ghata et A. Berson, *Ann. Biol. Clin.*, 8, 1960, p. 2035.
(4) P. Bernfeld, C. D. Bronner et B. J. Berkeley, *J. Clin. Invest.*, 39, 1960, p. 1864.
(5) M. Burstein et J. Samaille, *Le Sang*, 29, 1958, p. 312.
(6) M. Burstein et J. Samaille, *Ann. Biol. Clin.*, 17, 1959, p. 23.
(7) L. H. Carlson, *Acta Med. Scand.*, 167, 1960, p. 377.
(8) J. W. Gofman, F. Glazier, A. Tamplin, R. Strizower et A. de Lalla, *Physiol. Reviews*, 34, 1954, p. 589.
(9) A. Keys, O. Michelson, E. V. O. Meller, E. R. Hayes et R. L. Todd, *J. Clin. Invest.*, 29, 1950, p. 1347.
(10) V. Kornerup, *Arch. Int. Med.*, 85, 1950, p. 398.
(11) M. Ledvina et V. Soucek, *Gottwaldov Vnitrni Lek.*, 1959, p. 906 (*Excerpta Medica*, 4, janvier 1961, p. 13).
(12) J. Loeper, J. Loeper et F. Merssemon, *Presse Méd.*, 68, 1960, p. 953.
(13) E. A. Nikkila et T. Niemi, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.*, 9, 1957, p. 109.
(14) M. F. Oliver et G. S. Boyd, *Brit. Heart J.*, 15, 1953, p. 387.
(15) A. Rollen, P. Vassal, R. Birman et C. Durand, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 494.
(16) L. Swoll, H. Field et C. R. Treadwell, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 105, 1960, p. 129.
(17) A. R. Tamplin et R. K. Tandy, *J. Appl. Physiol.*, 15, 1960, p. 145.
(18) D. M. Watkin, E. J. Lawry, G. V. Mann et M. Halpern, *J. Clin. Invest.*, 33, 1954, p. 874.

(*Centre de Gérontologie Claude-Bernard* et *Centre National de Transfusion Sanguine.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRES. — *Sur les caractères des algèbres de Banach à involution.* Note (*) de M. **Alain Guichardet**, présentée par M. Gaston Julia.

Ce travail s'inspire des résultats de R. Godement (2) relatifs aux groupes localement compacts unimodulaires et les étend à certaines algèbres de Banach à involution; la partie du théorème 3 relative à l'unicité de la décomposition d'une trace précise certains résultats connus antérieurement [*cf.* par exemple (4), p. 288].

1. Généralités. — On désigne par A une algèbre de Banach séparable, à involution isométrique et dont tout idéal autoadjoint I contient une unité approchée dénombrable [i. e. une suite (x_n) telle que $\|x_n\| < 1$ et que $x_n x$ et $x x_n$ tendent vers x pour tout $x \in \mathrm{I}$]; par exemple A peut être une C-algèbre séparable quelconque.

Une *trace* est une forme sesquilinéaire hermitienne positive $\sigma(x, y)$, définie sur un idéal autoadjoint I de A, telle que :

— $\sigma(x, y) = \sigma(y^*, x^*)$ pour x et $y \in \mathrm{I}$;

— $\sigma(zx, y) = \sigma(x, z^* y)$ pour x et $y \in \mathrm{I}$, $z \in \mathrm{A}$;

— l'application $z \to \sigma(zx, x)$ soit continue pour $x \in \mathrm{I}$, $z \in \mathrm{A}$ (condition automatiquement vérifiée si A est une C*-algèbre) et $\sigma(zx, x) \to \sigma(x, x)$ suivant les unités approchées de A et de I.

Soient σ une trace définie sur I, N l'idéal autoadjoint des $x \in \mathrm{I}$ tels que $\sigma(x, x) = 0$, Λ l'application canonique de I sur I/N, H l'espace hilbertien complété de I/N pour la forme hermitienne $(\Lambda x \mid \Lambda y) = \sigma(x, y)$; I/N est une algèbre hilbertienne et les applications

$$\Lambda x \to \pi(z).\Lambda x = \Lambda(zx),$$
$$\Lambda x \to \rho(z).\Lambda x = \Lambda(xz^*) \qquad \text{pour} \quad x \in \mathrm{I}, \quad z \in \mathrm{A}$$

se prolongent en des représentations π et ρ de A dans H dites *canoniquement associées* à σ et telles que $\pi(\mathrm{A})$ et $\rho(\mathrm{A})$ engendrent resp. les algèbres de von Neumann $\mathfrak{U}(\mathrm{I/N})$ et $\mathfrak{V}(\mathrm{I/N})$. Soient Tr la trace naturelle sur $\mathfrak{U}(\mathrm{I/N})$ et m son idéal de définition; la forme $\tilde{\sigma}$ définie sur $\tilde{\mathrm{I}} = \pi^{-1}(m^{1/2})$ par $\tilde{\sigma}(x, y) = \mathrm{Tr}(\pi(xy^*))$ est une trace qui prolonge σ et est maximale, i. e. n'admet pas de prolongement différent d'elle-même; $\tilde{\sigma}$ sera dite *prolongement maximal canonique* de σ.

Étant donné deux traces maximales σ et σ' définies resp. sur I et I′, on dit que σ *majore* σ' si σ' n'est pas identiquement nulle sur $\mathrm{I} \cap \mathrm{I}'$ et si $\sigma'(x, x) \leqq \sigma(x, x)$ pour tout $x \in \mathrm{I} \cap \mathrm{I}'$ (5). Une trace maximale non nulle σ définie sur I est appelée *caractère* si toute trace maximale σ' (définie sur I′) majorée par σ est proportionnelle à σ sur $\mathrm{I} \subset \mathrm{I}'$. On démontre qu'une

trace maximale non nulle σ est un caractère si et seulement si les représentations canoniquement associées à σ sont factorielles; pour cela on établit une correspondance entre les éléments T de $\mathfrak{U}(I/N) \cap \mathfrak{V}(I/N)$ et les traces σ' majorées par σ par

$$\sigma'(x, y) = \mathrm{Tr}(T.\pi(xy^*)).$$

Une représentation factorielle non dégénérée ([6]) π de A est dite *normale* si, m étant l'idéal de définition de la trace canonique du facteur engendré par $\pi(A)$, on a $\pi(A) \cap m^{1/2} \neq 0$.

THÉORÈME 1. — *Toute* C*-*algèbre séparable* A *admet un système complet de représentations factorielles normales.*

Soit en effet K le plus grand idéal GCR de A; il suffit de démontrer le théorème pour K et A/K; pour K il résulte du fait que toute représentation irréductible d'une GCR-algèbre est normale; pour A/K il résulte de ([1]) (th. 1).

Deux représentations π_1 et π_2 de A sont dites *quasi équivalentes* si, B_1 et B_2 étant les algèbres de von Neumann engendrées resp. par $\pi_1(A)$ et $\pi_2(A)$, il existe un isomorphisme de B_1 sur B_2 transformant $\pi_1(x)$ en $\pi_2(x)$ pour tout $x \in A$.

THÉORÈME 2. — *Soient* π *une représentation factorielle normale de* A, Tr *la trace canonique sur le facteur engendré par* $\pi(A)$ *et* m *son idéal de définition; la forme* χ *définie sur* $I = \pi^{-1}(m^{1/2})$ *par* $\chi(x, y) = \mathrm{Tr}(\pi(xy^*))$ *est un caractère; l'application* $\pi \to \chi$ *ainsi définie met en correspondance biunivoque les classes de quasi équivalence de représentations factorielles normales et les caractères définis à un facteur constant près.*

On démontre que $\pi(I)$ est partout dense dans $m^{1/2}$ pour la norme déduite de la trace, puis que π est quasi équivalente à la représentation gauche canoniquement associée à la trace χ, enfin que χ est maximale.

2. DÉCOMPOSITION DES TRACES. — Soient I un idéal autoadjoint de A, Z un espace localement compact, ν une mesure positive sur Z; pour tout $\zeta \in Z$ soit χ_ζ un caractère de façon que pour x et $y \in I$ la fonction $\zeta \to \chi_\zeta(x, y)$ soit définie et ν-intégrable; la forme

$$\sigma(x, y) = \int \chi_\zeta(x, y)\, d\nu(\zeta)$$

est une trace sur I.

THÉORÈME 3. — *Toute trace maximale est le prolongement maximal canonique d'une trace obtenue par la méthode précédente; plus précisément si* σ *est une trace maximale définie sur* I, *il existe un idéal autoadjoint* J *partout dense dans* I, *un ensemble* X *de caractères deux à deux non proportionnels dont les idéaux de définition contiennent* J, *une topologie localement compacte à base dénombrable et une mesure positive bornée* μ *sur* X *tels que pour* x *et* $y \in J$ *la fonction* $\chi \to \chi(x, y)$ *soit* μ*-intégrable et*

$$\sigma(x, y) = \int \chi(x, y)\, d\mu(\chi).$$

En outre si X' *et* μ' *possèdent les mêmes propriétés, il existe des sous-ensembles* $X_0 \subset X$ *et* $X'_0 \subset X$, *de complémentaires négligeables et une application bijective* μ*-propre* β *de* X_0 *sur* X'_0 *telle que* $\beta(\chi)$ *soit proportionnel à* χ *pour tout* $\chi \in X_0$ *et que* $\beta(\mu) = (k \circ \beta^{-1}).\mu'$ *en posant* $\beta(\chi) = k(\chi).\chi$.

Principe de la démonstration. — Soient I_0 une $\star$-algèbre sur le corps des rationnels, dénombrable, partout dense dans I et contenant une unité approchée de I, J l'idéal autoadjoint engendré par I_0, N l'idéal autoadjoint des $x \in I$ tels que $\sigma(x, x) = 0$, H l'espace hilbertien complété de I/N et π la représentation gauche canoniquement associée à σ; soit $H = \int^{\oplus} H(\zeta)\, d\nu(\zeta)$ une décomposition de H (sur un espace Z localement compact à base dénombrable) diagonalisant $\mathcal{U}(I/N) \cap \mathcal{V}(I/N)$; en décomposant l'algèbre hilbertienne achevée associée à I/N et la représentation π on obtient des caractères χ_ζ ($\zeta \in Z$) dont les idéaux de définition contiennent J; ils sont presque tous deux à deux non proportionnels [le raisonnement est analogue à celui de ([3])] et vérifient

$$\sigma(x, y) = \int \chi_\zeta(x, y)\, d\nu(\zeta)$$

pour x et $y \in J$; enfin on prend l'image de ν par l'application $\zeta \to \chi_\zeta$. Pour démontrer la propriété d'unicité on utilise le

LEMME. — *Soient* J *un idéal autoadjoint de* A, Z *un espace localement compact à base dénombrable,* ν *une mesure positive sur* Z; *soit* χ_ζ ($\zeta \in Z$) *une famille de caractères deux à deux non proportionnels dont les idéaux de définition contiennent* J, *non nuls sur* J *et tels que l'application* $\zeta \to \chi_\zeta(x, y)$ *soit* ν*-intégrable pour* x *et* $y \in J$; *soient* H_ζ, π_ζ, $\mathcal{U}_\zeta$ *les éléments canoniquement associés à* χ_ζ; *il existe sur le champ* $\zeta \to H_\zeta$ *une structure de champ* ν*-mesurable pour laquelle le champ* $\zeta \to \pi_\zeta(x)$ *est* ν*-mesurable pour tout* $x \in A$; *de plus, si* $\mathcal{U}_0$ *est l'algèbre de von Neumann engendrée par les opérateurs* $\int^{\oplus} \pi_\zeta(x)\, \nu\, d\nu(\zeta)$, *on a* $\mathcal{U}_0 = \int^{\oplus} \mathcal{U}_\zeta\, x\, d\nu(\zeta)$.

Remarque. — On peut considérer μ comme une mesure borélienne sur X en munissant X de la structure borélienne la moins fine rendant boréliennes les applications $\chi \to \chi(x, y)$, x et $y \in J$.

(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) J. GLIMM, *Type* I *C*-algebras* (à paraître dans *Ann. Math.*).

([2]) R. GODEMENT, Théories des caractères, 2. *Ann. Math.*, 59, 1954, p. 63-85.

([3]) A. GUICHARDET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 962.

([4]) I. E. SEGAL, *Ann. Math.*, 52, 1950, p. 272-292.

([5]) On a alors $I \subset I'$.

([6]) i. e. ne contenant pas la représentation nulle.

(48, *rue Rapatel, Montreuil, Seine.*)

ALGÈBRE. — *Algèbre symétrique d'un module unitaire.*
Note (*) de M. **Artibano Micali**, présentée par M. René Garnier.

Étude d'un problème d'injectivité dans les algèbres symétriques. Une caractérisation des anneaux locaux réguliers.

Les notations employées sont celles d'une Note précédente [1]. Les anneaux qu'on considère sont toujours commutatifs à élément unité et les modules sur ces anneaux, unitaires.

1. Soient A un anneau, $M \neq (0)$ un A-module et $\varphi_1, \ldots, \varphi_n$ des formes linéaires sur M. On va définir un homomorphisme φ de M dans le A-module libre A^n, en posant $\varphi(x) = \sum_{i=1}^{n} \varphi_i(x) e_i$ pour tout x dans M, où $\{e_1, \ldots, e_n\}$ est la base naturelle de A^n. On obtient :

Lemme 1. — *Il existe un élément $d \neq 0$ de* A *tel que si φ est injectif, pour tout $w \in \operatorname{Ker}(S_A(\varphi))$ homogène de degré m, on ait $d^{m-1} w = 0$. En particulier, si* A *est intègre et φ est injectif, pour tout $w \in \operatorname{Ker}(S_A(\varphi))$, il existe un $c \in A$, $c \neq 0$ tel que $cw = 0$.*

Théorème. — *Soient* A *intègre et φ injectif. Une condition nécessaire et suffisante pour que $S_A(\varphi)$ soit injectif est que $S_A(M)$ soit sans torsion.*

Si M se plonge dans un module libre L ayant une base finie $(e_i)_{1 \leq i \leq n}$, on définit un homomorphisme φ de M dans $S_A(L) = A[X_1, \ldots, X_n]$, en posant $\varphi(x) = \sum_{i=1}^{n} e'_i(x) X_i$ pour tout x dans M, où $\{e'_1, \ldots, e'_n\}$ est la base duale. Comme $\bigcap_{i=1}^{n} \operatorname{Ker}(e'_i) = (0)$, alors φ est injectif et l'on obtient pour $S_A(\varphi)$: $S_A(M) \to S_A(L)$ les mêmes résultats que ci-dessus.

2. Soient A un anneau, M et M′ deux A-modules et φ un homomorphisme de M dans M′. On note 1_M la 1-forme alternée définie dans M à valeurs dans M telle que $1_M(x) = x$ pour tout x dans M. On a le lemme suivant :

Lemme 2. — *Supposons qu'il existe une n-forme alternée θ sur* M′ *telle que $1_{M'} \wedge \theta = 0$ et $\theta \circ \varphi \neq 0$, où $\varphi \circ \theta$ est défini par $(\theta \circ \varphi)(x_1, \ldots, x_n) = \theta(\varphi(x_1), \ldots, \varphi(x_n))$, pour tout $(x_1, \ldots, x_n)$ dans M^n. Il existe alors un homomorphisme ψ de* M′ *dans* M *tel que si φ est injectif, $\psi \circ \varphi$ est une homothétie de* M.

Il est facile de donner des exemples où les conditions du lemme 2 sont vérifiées. En effet, il suffit de prendre $M' = L$ un A-module libre ayant une base finie $(e_i)_{1 \leq i \leq n}$ et $\theta = e'_1 \wedge \ldots \wedge e'_n$, où $\{e'_1, \ldots, e'_n\}$ est la base duale. Si φ est une forme linéaire sur M, on prend $\theta = 1_A$.

Sous les hypothèses du lemme 2, on obtient le lemme suivant :

LEMME 3. — *Supposons que* $\psi \circ \theta$ *soit l'homothétie de* M *déterminée par l'élément* $d \neq 0$ *de* A. *Alors, pour tout* $w \in \mathrm{Ker}\,(S_A(\varphi))$ *homogène de degré* m, *on a* $d^m w = 0$. *En particulier, si* A *est intègre, pour tout* $w \in \mathrm{Ker}\,(S_A(\varphi))$, *il existe un* $c \in A$, $c \neq 0$ *tel que* $cw = 0$.

Encore, sous les hypothèses du lemme 2 et à l'aide du lemme 3, on obtient le théorème suivant :

THÉORÈME 2. — *Soit* A *intègre. Une condition nécessaire et suffisante pour que* $S_A(\varphi)$ *soit injectif est que* $S_A(M)$ *soit sans torsion.*

3. Dans ce numéro, on va donner une caractérisation des anneaux locaux réguliers, en employant certains résultats et la terminologie qui se trouvent dans (2). Soient A un anneau local et $\mathfrak{m} = (a_1, \ldots, a_n)$ A son idéal maximal, où $a_1, \ldots, a_n$ est une base minimale de $\mathfrak{m}$. On va démontrer alors le théorème suivant :

THÉORÈME 3. — *L'anneau* A *est local régulier, si et seulement si* $S_A(\mathfrak{m})$ *est intègre.*

En effet, si A est local régulier, $a_1, \ldots, a_n$ est une A-suite et donc, $S_A(\mathfrak{m})$ est intègre. Réciproquement, on sait qu'on peut écrire $S_A(\mathfrak{m}) = A[X_1, \ldots, X_n]/\mathfrak{q}$, où $\mathfrak{q}$ est l'idéal de $A[X_1, \ldots, X_n]$ engendré par les $b_1X_1 + \ldots + b_nX_n$ tels que $b_1a_1 + \ldots + b_na_n = 0$, d'où, $\mathfrak{q} \subset \mathfrak{m}A[X_1, \ldots, X_n]$. Puisque $S_A(\mathfrak{m})$ est intègre, $\mathfrak{q}$ est un idéal premier de $A[X_1, \ldots, X_n]$ et donc, un polynome homogène f est dans $\mathfrak{q}$, si et seulement si $f(a_1, \ldots, a_n) = 0$. Ceci veut dire que si f est un polynome tel qu'on ait $f(a_1, \ldots, a_n) = 0$, tous les coefficients de f sont dans $\mathfrak{m}$, autrement dit, les éléments $a_1, \ldots, a_n$ sont analytiquement indépendants. Donc, A est local régulier [*cf.* (3), chap. IV, § 4.6, théorème 4].

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) A. MICALI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2658.
(2) A. MICALI, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1954.
(3) D. G. NORTHCOTT, *Ideal Theory*, Cambridge University Press, 1953.

(*Université de Clermont-Ferrand.*)

GROUPES DE LIE. — *Sur le revêtement universel d'un groupe de Lie de type* I. Note (*) de M. **Jacques Dixmier**, présentée par M. Gaston Julia.

On a posé ailleurs ([1]) la question suivante : si un groupe de Lie connexe est de type I, son revêtement universel est-il aussi de type I ? On construit ici un exemple répondant négativement à cette question.

Soit $\mathfrak{k}$ l'algèbre de Lie nilpotente réelle admettant une base (e_1, e_2, e_3) telle que $[e_1, e_2] = e_3$, $[e_1, e_3] = [e_2, e_3] = 0$. Soit $\mathfrak{h}$ une algèbre de Lie abélienne réelle de base (e_4, e_5, e_6, e_7). Formons l'algèbre de Lie $\mathfrak{g}$ produit semi-direct de $\mathfrak{k}$ et $\mathfrak{h}$ définie par les formules $[e_1, e_4] = e_5$, $[e_1, e_5] = -e_4$, $[e_2, e_6] = e_7$, $[e_2, e_7] = -e_6$, $[e_1, e_6] = [e_1, e_7] = [e_2, e_4] = [e_2, e_5] = 0$, $[e_3, e_i] = 0$ pour $4 \leqq i \leqq 7$. Alors $\mathfrak{g}$ est résoluble de centre $Re_3 = \mathfrak{c}$. Soient G le groupe de Lie simplement connexe d'algèbre de Lie $\mathfrak{g}$, H, C et K les sous-groupes d'algèbres de Lie $\mathfrak{h}$, $\mathfrak{c}$ et $\mathfrak{k}$; ils sont fermés et simplement connexes ([2]), et G est produit semi-direct de K et H. On identifiera $\mathfrak{h}$ et H par l'application exponentielle.

Le groupe G opère dans H (par automorphismes intérieurs) donc dans le dual $\hat{H}$ de H. Comme H opère identiquement dans H, il suffit d'étudier l'action de K. Pour tout $k \in K$, soit $\alpha(k)$ l'automorphisme de $\hat{H}$ défini par k. Pour $k \in C$, $\alpha(k) = 1$. Considérons $(e_4, \ldots, e_7)$ comme une base orthonormale de H, de sorte que la base duale $(e_4^*, \ldots, e_7^*)$ est une base orthonormale de $\hat{H}$. Alors, $\alpha(\exp \theta e_1)$ [resp. $\alpha(\exp \theta e_2)$] est une rotation d'angle θ dans $Re_4^* + Re_5^*$ (resp. $Re_6^* + Re_7^*$) et l'identité dans $Re_6^* + Re_7^*$ (resp. $Re_4^* + Re_5^*$). On en déduit que H est régulièrement contenu dans G ([3]).

Soit π une représentation unitaire factorielle de G. Sa restriction à H a un spectre dans $\hat{H}$ porté par une orbite Ω de G. Soit $e^* \in \Omega$. Si $e^* \in Re_4^* + Re_5^*$, π est triviale sur $Re_6 + Re_7$ et s'identifie à une représentation unitaire factorielle de $G/(Re_6 + Re_7)$. Or il est facile de voir que ce dernier groupe est produit semi-direct régulier de R et de R^4, donc est de type I d'après la théorie de Mackey. Donc π est de type I. On raisonne de même si $e^* \in Re_6^* + Re_7^*$. Étudions désormais le cas où $e^* \notin Re_4^* + Re_5^*$, $e^* \notin Re_6^* + Re_7^*$. Le stabilisateur S de e^* dans G est produit semi-direct de H et d'un sous-groupe K_1 de K; vu l'hypothèse faite sur e^*, K_1 opère identiquement dans $\hat{H}$, donc dans H, de sorte que $S = H \times K_1$. Enfin, $K_1 \supset C$, et K_1/C, isomorphe à Z^2 (Z, groupe des entiers rationnels), est engendré par les images canoniques de $\exp(2\pi e_1)$ et $\exp(2\pi e_2)$. D'après ([3]) (th. 8.1), π est la représentation induite par une représentation unitaire factorielle π' de S dont la restriction à H est multiple de e^*, et π est de type I, II ou III suivant que π' est de type I, II

ou III. Comme $S = H \times K_1$, π' est produit tensoriel de e^* et d'une représentation unitaire factorielle π'' de K_1, de même type que π. Et réciproquement (*loc. cit.*), si π'' est une représentation unitaire factorielle de K_1, $e^* \otimes \pi''$ induit une représentation unitaire factorielle de G de même type que π''.

L'étude des représentations unitaires de K_1 est plus ou moins classique. Tout élément de K se met de manière unique sous la forme $\exp(\theta_1 e_1 + \theta_2 e_2 + \theta_3 e_3)$, et l'on a

$$(1) \qquad \exp(\theta_1 e_1 + \theta_2 e_2 + \theta_3 e_3)\exp(\theta'_1 e_1 + \theta'_2 e_2 + \theta'_3 e_3) = \exp\left[(\theta_1 + \theta'_1)e_1 + (\theta_2 + \theta'_2)e_2 + \left(\theta_3 + \theta'_3 + \frac{1}{2}\theta_1\theta'_2 - \frac{1}{2}\theta_2\theta'_1\right)e_3\right].$$

Identifions $\exp(\theta_1 e_1 + \theta_2 e_2 + \theta_3 e_3) \in K$ au point de R^3 de coordonnées $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$. Alors K_1 s'identifie à l'ensemble des $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ tels que $\theta_1, \theta_2 \in 2\pi Z$. Soit K_2 (resp. K_3) l'ensemble des $(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \in K_1$ tels que $\theta_1 = 0$ (resp. $\theta_2 = \theta_3 = 0$). Alors K_2 est un sous-groupe distingué de K_1, K_3 un sous-groupe de K_1 et K est produit semi-direct de K_3 et K_2. En outre K_2 s'identifie à $Z \times R$, K_3 s'identifie à Z, et l'action de $Z = K_3$ sur $Z \times R = K_2$ par automorphismes intérieurs est définie par la formule

$$m.(n, \theta) = (n, \theta + 4\pi^2 mn) \qquad (m, n \in Z, \theta \in R)$$

donc l'action de $Z = K_3$ sur le dual $T \times R$ de $Z \times R$ (on pose $T = R/Z$) est définie par

$$m.(t, \zeta) = (t + 4\pi^2\zeta m, \zeta).$$

Si $4\pi^2\zeta$ est irrationnel, la mesure de Haar de T transportée canoniquement à $T \times \{\zeta\}$ est une mesure dans $T \times R$ qui est ergodique pour l'action de Z mais qui n'est pas portée par une orbite. Les exemples de facteurs donnés par Murray et von Neumann (4) permettent alors de construire une représentation de K_1 qui est de type II_1 [*cf.* aussi (3), p. 306, exemple 2]. Ainsi, le groupe G n'est pas de type I.

Soit D le sous-groupe discret central de G engendré par $\exp(4\pi^2 e_3)$. La formule (1) prouve que, pour $\theta_1, \theta_2, \theta'_1, \theta'_2 \in 2\pi Z$ on a

$$\exp(\theta_1 e_1 + \theta_2 e_2 + \theta_3 e_3)\exp(\theta'_1 e_1 + \theta'_2 e_2 + \theta'_3 e_3) \equiv \exp(\theta'_1 e_1 + \theta'_2 e_2 + \theta'_3 e_3)\exp(\theta_1 e_1 + \theta_2 e_2 + \theta_3 e_3)$$

modulo D. Donc K_1/D est abélien. Raisonnant sur G/D comme sur G, on voit cette fois que G/D est de type I. Donc :

Il existe des groupes de Lie connexes (résolubles) de type I *dont le revêtement universel n'est pas de type* I.

(*) Séance du 3 mai 1961.
(1) *Ann. Inst. Fourier*, 7, 1957, p. 315-328.
(2) C. Chevalley, *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 668-675.
(3) G. W. Mackey, *Acta Math.*, 99, 1958, p. 265-311.
(4) *Ann. Math.*, 37, 1936, p. 116-229.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Transformations infinitésimales conformes des variétés finslériennes compactes.* Note (*) de M. **Hassan Akbar-Zadeh**, présentée par M. Joseph Pérès.

Condition nécessaire et suffisante du second ordre pour qu'une transformation infinitésimale (t. i.) sur une variété finslérienne compacte définisse une (t. i.) conforme. Cas d'isométries infinitésimales.

1. Soit V_n une variété différentiable de dimension n de classe C^∞. Soit V l'espace fibré des vecteurs non nuls tangents à V_n. On désignera par z un point de V, par π la projection canonique de chaque $z \in V$ sur son origine $x \in V_n$, par $\mathcal{V}$ le champ canonique de vecteurs ($\in T\pi z$) défini par z. L'espace quotient de V par la relation d'équivalence définie par la colinéarité positive sera désigné par W. L'espace W est fibré sur V_n. Dans la suite V_n sera muni d'une métrique finslérienne définie positive. Par rapport aux repères orthonormés cette métrique s'écrit

$$ds^2 = \sum_i^n (\alpha_i)^2.$$

Soient $\alpha = \alpha_1 \wedge \ldots \wedge \alpha_n$ l'élément de volume de V_n et $l = \mathcal{L}^{-1} \mathcal{V}$ le champ canonique de vecteurs unitaires. A l'aide de repères orthonormés $(e_i) \in T\pi z$ tels que $e_n = l$ nous pouvons construire la $(2n - 1)$-forme fermée sur W :

$$\eta = \alpha \wedge \beta \qquad (\beta = \beta_1 \wedge \cdots \wedge \beta_{n-1}),$$

où $\beta_i = \nabla l_i$ (¹). Soit a une 1-forme semi-basique. Supposons V_n *compact*, si δ représente l'opérateur de la codifférentiation nous obtenons, en repères naturels de coordonnées locales,

$$(1) \qquad \int_W \delta a \eta = -\int_W (\nabla_i a^i - a^i \nabla_0 T_i)\, \eta = 0,$$

où T_i est le tenseur de torsion contracté de la connexion finslérienne et l'indice o désigne la multiplication contractée par $\mathcal{V}$.

2. A l'aide du tenseur métrique g de la variété finslérienne, nous construisons la densité tensorielle de poids $-2/n$ sur W telle que

$$C = \mathfrak{g}^{-\frac{2}{n}} g \qquad (\mathfrak{g} = \sqrt{\text{dét}(g_{ij})}).$$

Une transformation infinitésimale (t. i.) X sur V_n sera dite *une (t. i.) conforme si*

$$(2) \qquad L(X)\, C = 0,$$

où L(X) est la dérivée de Lie par X. Désignons encore par X la 1-forme semi-basique associée au champ de vecteurs X par la dualité définie par la

métrique. Soit $\mathcal{E}(X)$ le tenseur symétrique d'ordre 2 restreint de degré o :

(3) $$\mathcal{E}(X) = L(X)g + \frac{2}{n}\delta(X + \rho\mathcal{V})g \qquad (\rho = X_i T^i)$$

Pour qu'une (t. i.) X sur V_n définisse *une* (t. i.) *conforme* il faut et il suffit que $\mathcal{E}(X) = 0$; pour qu'elle définisse *une isométrie infinitésimale* il faut et il suffit que $\mathcal{E}(X) = 0$ et $\delta(X + \rho\mathcal{V}) = 0$. Si X est une (t. i.) conforme $\delta(X + \rho\mathcal{V})$ ne dépend pas de la direction.

3. Supposons V_n *compact.* Nous désignons par $\langle\ \rangle$ le produit scalaire global sur W de deux tenseurs restreints de degré o et de même ordre.

Lemme. — *Pour une variété finslérienne* V_n *compacte on a*

(4) $$\langle \mathcal{E}(X), \mathcal{E}(X) \rangle + \langle \zeta(X), X \rangle = 0,$$

avec

(5) $$\zeta^j(X) = \nabla_i \mathcal{E}(X)^{ij} + T^j{}_{ih}\nabla_0 \mathcal{E}(X)^{ih} + g^{ih}L(X)\nabla_0 T^j{}_{ih} - g^{ij}L(X)\nabla_0 T_i$$

Du lemme précédent il résulte :

Théorème. — *Pour qu'une (t. i.)* X *sur une variété finslérienne compacte* V_n *définisse une (t. i.) conforme il faut et il suffit que*

(6) $$\zeta(X) = 0.$$

Pour qu'elle définisse une isométrie infinitésimale, il faut et il suffit que

(7) $$\zeta(X) = 0, \qquad \delta(X + \rho\mathcal{V}) = 0 \qquad (\rho = X_i T^i).$$

4. Une (t. i.) X sera dite une (*t. i.*) *affine partielle* pour la connexion finslérienne si elle laisse invariants les coefficients de première espèce de cette connexion [2]

(8) $$L(X)\overset{*}{\Gamma}{}^i{}_{jk} = 0.$$

Compte tenu de cette définition, du théorème précédent on déduit aisément le :

Théorème. — *Sur une variété finslérienne compacte, le plus grand groupe connexe des transformations affines partielles pour la connexion finslérienne coïncide avec le plus grand groupe connexe d'isométries.*

Il en est *a fortiori* de même pour les transformations affines.

5. Supposons que le tenseur de torsion contracté satisfait à

(9) $$\nabla_0 T_i = 0.$$

Soient L l'algèbre de Lie d'isométries infinitésimales sur V_n et L son relèvement sur V. A tout $X \in L$ est associé un endomorphisme antisymétrique A X(z) de $T\pi z$ tel que

(10) $$(AX)_j{}^i = -(\nabla_j X^i + T^i{}_{jh}\nabla_0 X^h)$$

Pour le crochet usuel, ces endomorphismes définissent une algèbre de Lie **A** qui est l'algèbre de Lie d'un groupe connexe K z(L) de rotations

de $T\pi z$. Sur **A** nous introduisons le produit scalaire $(\alpha, \beta) = 1/2\, \alpha_{ij}\, \beta^{ij}$, où α et $\beta \in \mathbf{A}$. Soit σz l'algèbre de Lie du groupe d'holonomie homogène restreint en $z \in V$ et Bz l'orthocomplément de σz dans **A**. Tout élément de **A** peut donc être décomposé selon

$$AX(z) = s(z) + \beta(z), \qquad s(z) \in \sigma z, \qquad \beta(z) \in Bz$$

On en déduit que $\beta(z)$ est à dérivée covariante nulle. Soit y le champ de vecteurs défini par

$$y^i = \beta^{ij} X_j,$$

d'où

$$\delta y = -\nabla_i y^i = -\beta^{ij} \nabla_i X_j = \beta^{ij} \beta_{ij} \geqq 0.$$

Supposons V_n compact, par intégration sur W on obtient $\beta = 0$, ainsi :

THÉORÈME. — *Soient* V_n *une variété finslérienne compacte,* L *l'algèbre de Lie d'isométries infinitésimales sur* V_n *et* $\tilde{L}$ *son relèvement sur* V. *Si le tenseur de torsion contracté de la connexion finslérienne satisfait à* (9) *le groupe* $K\,z(L)$ *correspondant à* L *est contenu dans le groupe d'holonomie homogène restreint* σz, *si en outre* $\tilde{L}$ *est transitive sur* V *alors* $K\,z(L)$ *coïncide avec* σz.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) ∇ représente la dérivée covariante dans la connexion finslérienne.

(2) Les notations pour les coefficients de la connexion finslérienne sont celles d'Élie Cartan.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Constantes d'un îlot tourbillonnaire en fluide parfait barotrope.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit $\vec{u}$ le champ des vitesses d'un fluide parfait barotrope. On appelle îlot tourbillonnaire une portion de fluide sur la frontière de laquelle rot $\vec{u}$ est tangentiel ou nul. On montre que l'intégrale de $\vec{u}.\text{rot}\,\vec{u}$ sur un tel îlot reste constante au cours du mouvement; à cette intégrale s'en rattache une autre, ne dépendant que des valeurs de rot $\vec{u}$ sur l'îlot.

1. *La constante* H. — Soit, dans l'espace à trois dimensions, un fluide non visqueux, soumis à des forces de masse dérivant d'un potentiel et barotrope [relation $\rho=f(p)$ ou, en particulier, ρ constant]; le champ des accélérations $\vec{\gamma}$ est alors le gradient d'une fonction univoque q. Soit $\vec{u}$ le champ des vitesses; on sait que le rotationnel $\vec{\xi}=\text{rot}\,\vec{u}$ est transporté par le fluide selon la loi de Helmholtz :

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\rho}\xi_i\right)=\frac{1}{\rho}\xi_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k}.$$

Nous appelons *îlot tourbillonnaire* une portion D de fluide ayant pour frontière une surface régulière S *en chaque point de laquelle* $\vec{\xi}$ *est tangentiel ou nul.* Cette propriété se conserve au cours du temps. Nous nous limitons ici au cas où D est borné.

Au cours du mouvement de l'îlot tourbillonnaire D, *l'intégrale*

$$\mathrm{H}=\iiint_{\mathrm{D}}\vec{u}.\vec{\xi}\,d\tau$$

conserve une valeur constante (¹).

En effet, le fluide transportant invariante la mesure $\rho\,d\tau$:

$$\frac{d\mathrm{H}}{dt}=\iiint_{\mathrm{D}}\left[\frac{1}{\rho}\xi_k\frac{du_k}{dt}+u_i\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\rho}\xi_i\right)\right]\rho\,d\tau=\iiint_{\mathrm{D}}\left(\xi_k\frac{\partial q}{\partial x_k}+u_i\xi_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right)d\tau$$
$$=\iiint_{\mathrm{D}}\frac{\partial}{\partial x_k}\left[\xi_k\left(q+\frac{u_iu_i}{2}\right)\right]d\tau=\iint_{\mathrm{S}}\left(q+\frac{u_iu_i}{2}\right)\xi_k\alpha_k\,d\sigma$$

et comme $\vec{\xi}$ est, sur S, orthogonal au vecteur unité normal $\vec{\alpha}$, cette dérivée est bien nulle.

2. *Autre expression de* H. — Le champ $\vec{u}$, sur D, peut être décomposé en la somme d'une vitesse $\vec{v}$, *induite par l'îlot* (intégrale de Biot-Savart de $\vec{\xi}$) et d'une *vitesse primitive* $\vec{w}$, irrotationnelle.

Si D est simplement connexe (ou peut être rendu tel par adjonction d'une portion irrotationnelle du fluide), $\vec{w}$ est, sur D, le gradient d'une

fonction univoque φ, d'où

$$\iiint_D \vec{w}.\vec{\xi}\,d\tau = \iiint_D \frac{\partial}{\partial x_i}(\varphi\xi_i)\,d\tau = \iint_S \varphi\xi_i\alpha_i\,d\sigma = 0.$$

Dans ce cas, H se réduit donc au terme

$$K = \iiint_D \vec{v}.\vec{\xi}\,d\tau = \frac{1}{4\pi}\int_{D\times D}^{(6)} \vec{\xi}(x).\frac{\overrightarrow{xy}}{|\overrightarrow{xy}|^3}\times\vec{\xi}(y)\,d\tau_x\,d\tau_y$$

qui ne dépend pas de $\vec{w}$ mais uniquement des valeurs de $\vec{\xi}$ sur D.

Comme exemple d'îlot multiplement connexe, prenons D *homéomorphe à l'intérieur d'un tore*. Constituons un domaine simplement connexe D' en coupant D par une cloison Σ dont le bord Γ est homéomorphe à un cercle méridien du tore; le bord de D' est constitué de S et des deux faces Σ^+ et Σ^- de la cloison; sur D', le champ $\vec{w}$ est le gradient d'une fonction univoque φ. Un point x^- de Σ^- peut être joint dans D' au point x^+, en regard sur Σ^+, par une courbe équivalente pour $\vec{w}$ à un cycle C, tracé sur S (homéomorphe à un parallèle du tore); on a donc

$$\varphi(x^+) - \varphi(x^-) = \int_C \vec{w}.d\vec{x} = \int_C \vec{u}.d\vec{x} \quad \text{soit } a.$$

Par suite

$$\iiint_D \vec{w}.\vec{\xi}\,dx = \iint_{S+\Sigma^+ +\Sigma^-} \varphi\vec{\xi}.\vec{\alpha}\,d\sigma$$
$$= \iint_{\Sigma^+} [\varphi(x^+) - \varphi(x^-)]\,\vec{\xi}.\vec{\alpha}\,d\sigma = ab,$$

où l'on pose

$$b = \iint_{\Sigma^+} \vec{\xi}.\vec{\alpha}\,d\sigma = \int_\Gamma \vec{v}.d\vec{x} = \int_\Gamma \vec{u}.d\vec{x}.$$

Au cours du temps, les circulations a et b restent constantes, d'après le théorème de Kelvin; ainsi comme pour D simplement connexe, on obtient la conclusion :

K *reste constant au cours du mouvement de l'îlot* D.

3. *Cas d'une surface de glissement.* — Nous avons développé ailleurs (²) la théorie tourbillonnaire d'une *surface de glissement*, soit G, séparant deux portions F' et F'' d'un même fluide parfait barotrope; la discontinuité de vitesse $\vec{u}' - \vec{u}''$, sur G, est tangentielle. On introduit une couche fluide fictive G* qui évolue sur G avec la vitesse $\vec{u}^* = (\vec{u}' + \vec{u}'')/2$ et les résultats sont particulièrement simples dans le cas usuel où les valeurs $\vec{\xi}'$ et $\vec{\xi}''$ de $\vec{\xi}$, de part et d'autre de G, *sont tangentielles à* G *ou nulles* : les points essentiels de la théorie classique des tourbillons se transposent alors, en remplaçant la mesure vectorielle $\vec{\xi}\,d\tau$ par la mesure vectorielle $d\Xi = \vec{\alpha}\times(\vec{u}' - \vec{u}'')\,d\sigma$ qui se trouve transportée par G* selon la loi de Helmholtz ($\vec{\alpha}$ vecteur unité

normal à G). La présente théorie s'adapte à ce cadre : une portion Δ de la couche G^* sera qualifiée *îlot tourbillonnaire* si, sur la courbe qui constitue son bord, $d\vec{\Xi}$ est tangentiel ou nul, ou encore si ce bord est nul (Δ surface fermée); cette propriété se conserve au cours du temps. L'intégrale du paragraphe 1 est alors à remplacer par

$$H^* = \iint_\Delta \vec{u}^* . d\vec{\Xi} = \iint_\Delta (\vec{u}', \vec{u}'', \vec{\alpha})\, d\sigma$$

et *cette quantité conserve une valeur constante.* Il faut toutefois noter qu'avec l'hypothèse faite $(\vec{\xi}'.\vec{\alpha} = \vec{\xi}''.\vec{\alpha} = 0)$, H est essentiellement nul si Δ est simplement connexe. Pour Δ multiplement connexe la valeur de H^* se relie aux circulations de $\vec{u}'$ et $\vec{u}''$ sur des cycles de base, de sorte que l'invariance de H^* est un corollaire du théorème de Kelvin.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) O. BJORGUM (*On Beltrami vector fields and flows*, Univ. Bergen Arbok. Naturvit. Rekke, 1951, n° 1), cité par C. TRUESDELL (*Math. Rev.*, 15, 1954, p. 569 et *The kinematics of vorticity*, Indiana University Press, Bloomington, Ind., U. S. A., 1954, p. 120) attire déjà l'attention sur cette intégrale, en remarquant que si $\vec{u} = \text{grad}\, h + f\, \text{grad}\, g$ (f, g, h : « potentiels de Monge », avec h univoque), H est essentiellement nul pour un îlot tourbillonnaire. Ce n'est évidemment pas le cas général; comme exemple d'îlot ayant un H non nul, nous proposons un système de deux anneaux tourbillonnaire de révolution, d'intensité respectives I_1 et I_2, *enlacés*, le tout plongé dans du fluide irrotationnel pour constituer un îlot D simplement connexe : on trouve alors $H = 2\, I_1\, I_2$.

(2) *Thèse*, Paris, 1949, p. 34 et *J. Math. pures et appl.*, 32, 1953, p. 12.

(*Faculté des Sciences, Montpellier.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur le décollement turbulent en trois dimensions.* Note (*) de MM. Ernest Eichelbrenner et Yves-Marie Grellier, présentée par M. Maurice Roy.

Les lignes de courant pariétales à l'intérieur d'une couche-limite turbulente en trois dimensions ont été visualisées à l'aide d'un enduit. La ligne de décollement s'avère enveloppe (intérieure et extérieure) de ces lignes pariétales confirmant ainsi une formule donnée précédemment par l'un des auteurs (¹).

Dans une précédente Note (¹), l'un des auteurs a proposé, pour la valeur pariétale de l'angle θ entre les lignes de courant à l'extérieur et à l'intérieur de la couche-limite tridimensionnelle, en écoulement turbulent, une expression de la forme

$$\cot g\,\theta_p = c_t \frac{H - H_d}{H - H_0} \frac{\dfrac{\partial p}{\partial s} - c_1}{\dfrac{\partial p}{\partial z} - c_2},$$

où $H = (\delta_1/\delta_2)$, est le paramètre de forme de la couche-limite turbulente en deux dimensions. $H_d \sim 2$ est la valeur de H à l'approche du décollement bidimensionnel, $H_0 \sim 1{,}3$ est la valeur pour la plaque plane; c_1 et c_2

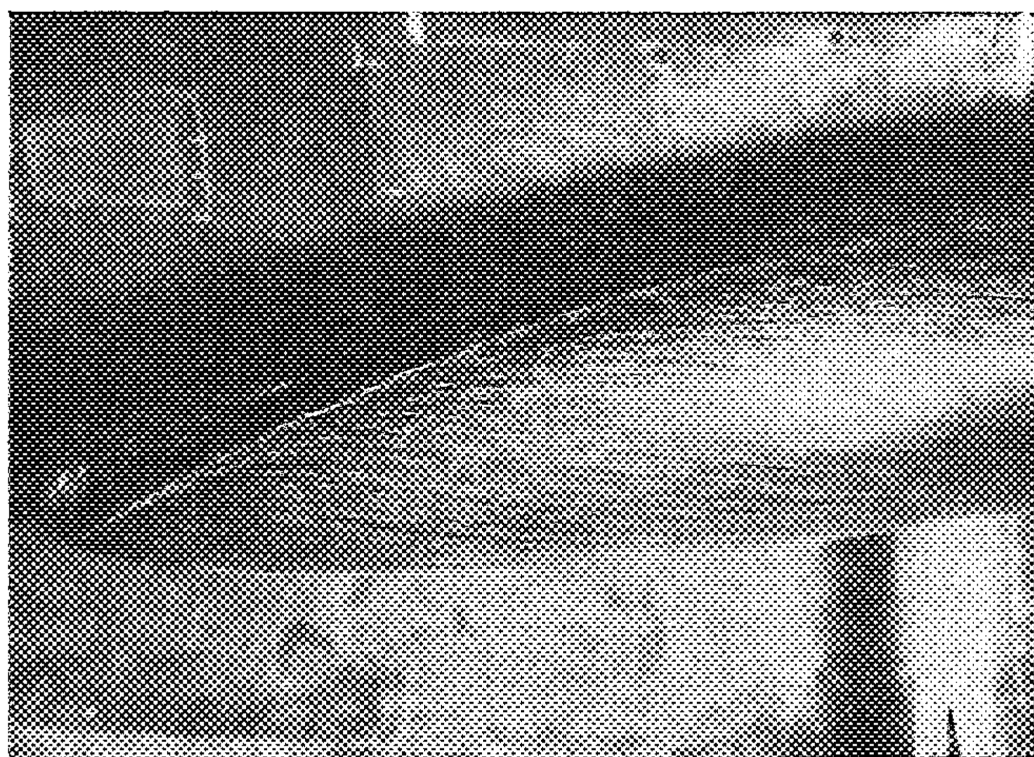


Fig. 1.

sont des coefficients dépendant de la configuration obstacle-écoulement ($c_1 = c_2 = 0$ pour des ellipsoïdes sans dérapage), et c_t est un coefficient numérique universel.

La détermination de c_t a fait l'objet d'une série d'expériences dans une soufflerie du Laboratoire de Mécanique des Fluides de Poitiers (²).

La maquette utilisée est un ellipsoïde de révolution allongé ($a/b = 6$), en bois vernis noir, de longueur 2 a égale à 2 m. Cette maquette a été mise à la disposition du Laboratoire par l'O.N.E.R.A.

La configuration de l'écoulement à la paroi est visualisée par un enduit de carbonate de magnésium émulsionné dans le pétrole.

Les essais ont été effectués, en turbulence naturelle, à une incidence de 10°, et pour des nombres de Reynolds variant de 4 à 8.10^6.

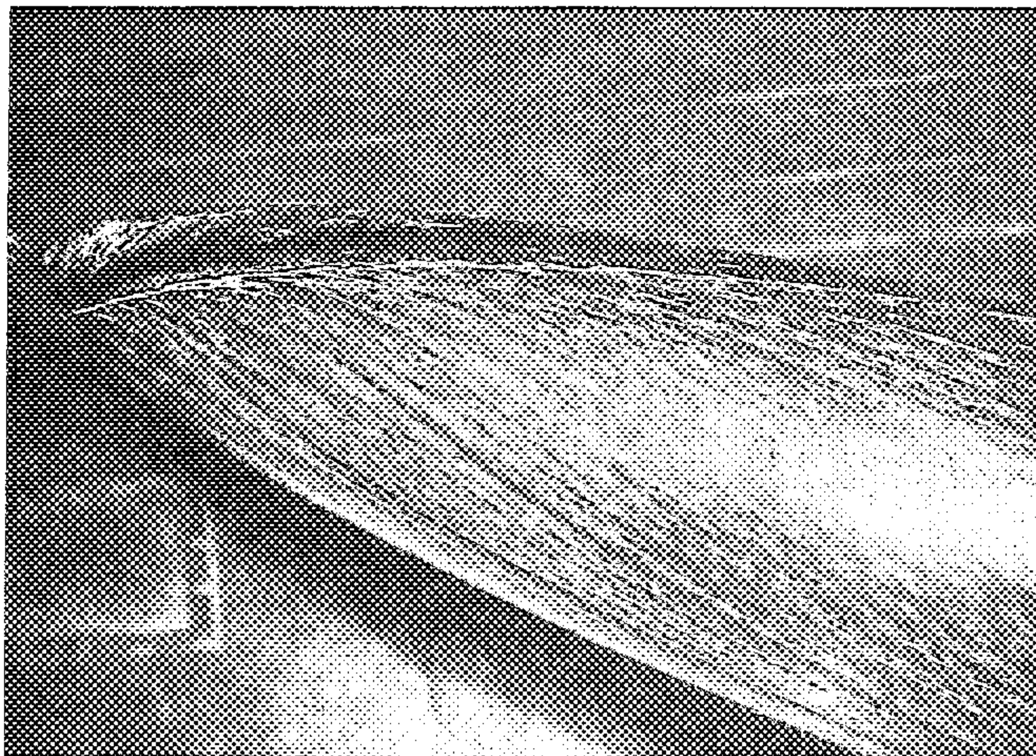


Fig. 2.

Les photographies ci-contre, correspondant à $\mathcal{R} = 6.10^6$, montrent nettement que la ligne de décollement turbulent se présente comme enveloppe des lignes de courant pariétales. Cette analogie avec le décollement

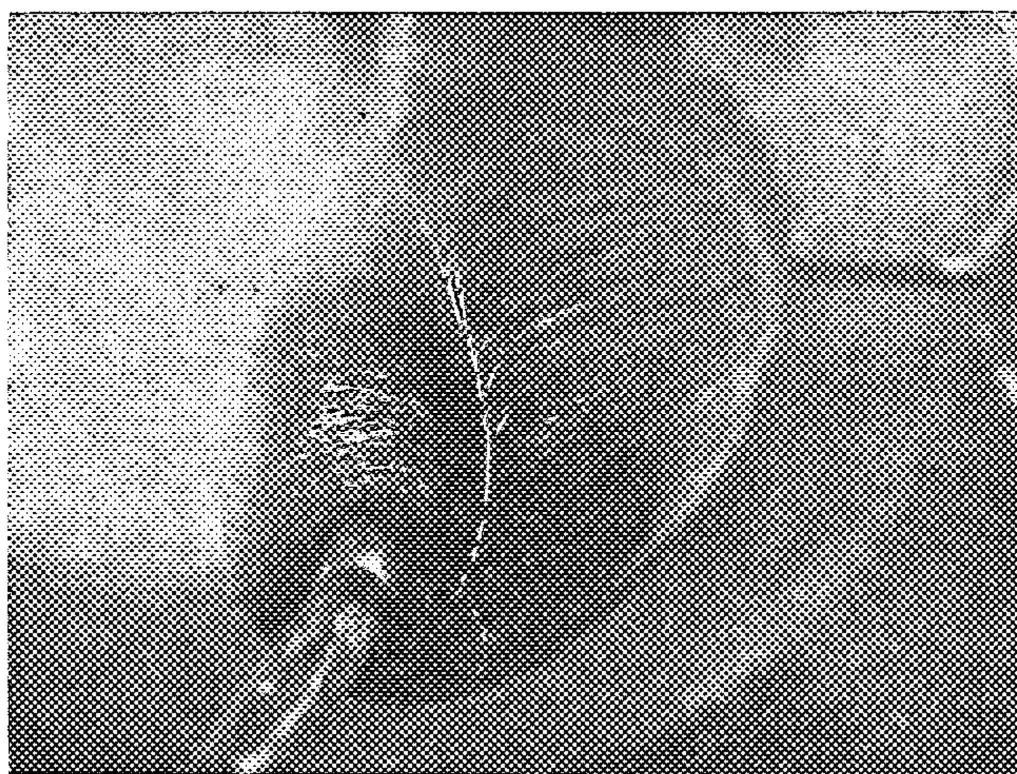


Fig. 3.

laminaire, tel qu'il a été caractérisé par l'un des auteurs dans plusieurs publications [3], justifie le choix de la formule (1).

Dans la zone d'écoulement non décollé, les lignes de courant dans la couche limite restent assez longtemps confondues avec celles, calculées, de l'écoulement extérieur. Elles s'en écartent ensuite assez brusquement

pour venir envelopper la ligne de décollement. Celle-ci se traduit donc par une ligne à forte densité de particules, particulièrement nourrie à l'arrière de la maquette.

La comparaison de ces lignes de courant pariétales, issues de points choisis, avec les lignes calculées pas à pas, pour différentes valeurs de c_t, doit permettre de déterminer la valeur de cette constante, qui s'avère déjà comprise entre 0,5 et 1.

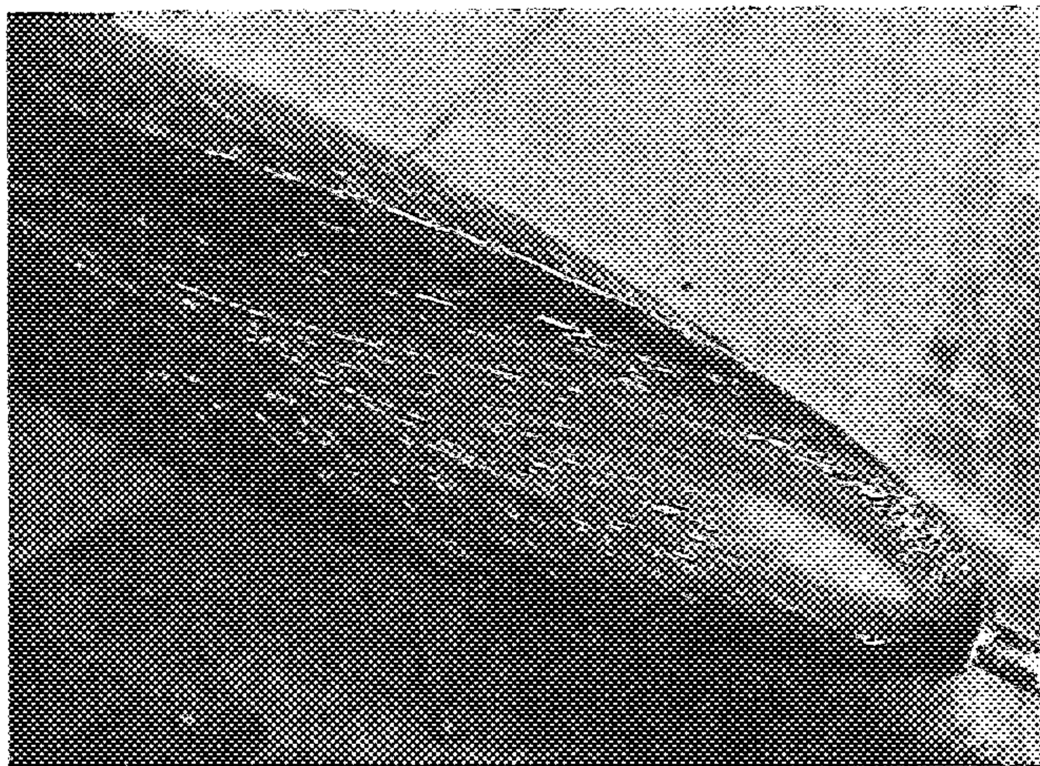


Fig. 4.

Les figures 1, 2 et 3 montrent la configuration de l'écoulement sur le flanc de l'ellipsoïde. La figure 4 montre celle dans la zone décollée, sur l'extrados. On voit que la ligne de décollement forme enveloppe, non seulement des lignes de courant à l'extérieur, mais aussi à l'intérieur de la zone décollée. Ceci est en bon accord avec le phénomène laminaire tel qu'il a été montré par M. Maurice Roy (4).

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) E. A. EICHELBRENNER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1211.

(2) Soufflerie type Eiffel, à veine circulaire de 1,8 m de diamètre et 2,5 m de long, pour écoulements jusqu'à 60 m/s.

(3) E. A. EICHELBRENNER, *O. N. E. R. A.*, Publications 76 et 89.

(4) M. ROY, 3e *Ludwig-Prandtl-Gedachtnisvortesung, fig.* 17, z. f. W., 7, 1959, Heft 8.

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur les régimes de transition dans certains écoulements d'un fluide parfaitement conducteur.* Note (*) de M. ROGER PEYRET, présentée par M. Joseph Pérès.

On étudie au moyen de la théorie des petites perturbations les régimes de transition au cours desquels les équations qui régissent les écoulements d'un fluide conducteur soumis à un champ magnétique parallèle à la vitesse changent de type. On obtient ainsi les équations simplifiées, les ordres de grandeur des quantités de perturbation et les paramètres de similitude.

1. L'étude des écoulements bidimensionnels, stationnaires d'un fluide parfait, compressible, parfaitement conducteur soumis à un champ magnétique collinéaire à la vitesse a montré qu'il existe plusieurs régimes de transition ([1]). Si M est le nombre de Mach et A le nombre d'Alfvén ($A^2 = \mu\rho V^2/B^2$) ces régimes sont ceux pour lesquels l'une des quantités $A^2 + M^2$, A ou M est voisine de 1; on peut aussi considérer le cas où A et M sont simultanément voisins de 1. Au voisinage de ces points singuliers les équations changent de type.

Ces différents régimes sont étudiés au moyen de la théorie des petites perturbations. On obtient ainsi des équations simplifiées, les ordres de grandeur des quantités de perturbation et les paramètres de similitude. La méthode ([2]) est exposée dans le premier cas étudié. Pour les autres cas on se bornera à donner les résultats.

2. L'induction $\vec{B}$ étant collinéaire à la vitesse $\vec{V}$ on pose $\vec{B} = \sqrt{\mu\omega_1}\,\rho\vec{V}$; ρ est la masse volumique, μ la perméabilité magnétique, ω_1 caractérise l'intensité du champ magnétique; ω_1 dépend en général de l'entropie s. Mais on suppose $s = \text{Cte}$ dans tout l'écoulement. On sait, en effet, que lorsqu'il y a choc la variation de s est du troisième ordre par rapport à celle de ρ. Dans l'approximation considérée ici on peut donc négliger les variations d'entropie.

Les équations qui régissent ces écoulement sont :

$$(1)\qquad (\rho u_1)_{,1} + (\rho u_2)_{,2} = 0,$$

$$(2)\qquad \rho u_1 u_{1,1} + \rho u_2 u_{1,2} + \omega_1 \rho u_2[(\rho u_2)_{,1} - (\rho u_1)_{,2}] + c^2\rho_{,1} = 0,$$

$$(3)\qquad \rho u_1 u_{2,1} + \rho u_2 u_{2,2} - \omega_1 \rho u_1[(\rho u_2)_{,1} - (\rho u_1)_{,2}] + c^2\rho_{,2} = 0$$

(La notation $u_{i,j}$ indique une dérivation de u_i par rapport à x_j). L'équation (1) est l'équation de continuité; (2) et (3) sont les équations des quantités de mouvement; c est la vitesse du son.

3. On considère les écoulements voisins d'un écoulement uniforme tel que les vecteurs $\vec{V}_\infty$ et $\vec{B}_\infty$ qui le caractérisent sont portés par Ox_1. Cette famille d'écoulements dépend d'un paramètre τ de telle façon que tout écoulement de la famille tende vers l'écoulement uniforme lorsque τ tend vers zéro. On introduit des coordonnées réduites $\tilde{x}_1$, $\tilde{x}_2$ et des échelles de

longueur X_1, X_2 telles que $x_i = X_i \tilde{x}_i$. On admet qu'il existe pour les inconnues de l'écoulement des développements de la forme

$$u_1(x_1, x_2) = V_\infty[1 + \varepsilon_1(\tau)\tilde{u}_1(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) + \ldots],$$
$$u_2(x_1, x_2) = V_\infty[\varepsilon_2(\tau)\tilde{u}_2(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) + \ldots],$$
$$\rho(x_1, x_2) = \rho_\infty[1 + \varepsilon_3(\tau)\tilde{\rho}(\tilde{x}_1\, \tilde{x}_2) + \ldots].$$

Les quantités $\varepsilon_i(\tau)$ tendent vers zéro avec τ. On obtient pour c^2 le développement suivant :

$$c^2 = c_\infty^2\left[1 - 2(\Gamma - 1)M_\infty^2\left(\varepsilon_1\tilde{u}_1 + \frac{\varepsilon_2^2}{2}\tilde{u}_2^2 + \ldots\right) + \ldots\right]$$

(Γ est défini par $\partial^2 p/\partial(1/\rho)^2 = 2\rho^3 c^2 \Gamma$].

a. $A_\infty^2 + M_\infty^2$ voisin de 1 : On porte ces développements dans les équations et l'on supprime tout terme qu'on sait être d'ordre supérieur à un terme déjà écrit. On obtient après quelques transformations :

$$(4)\qquad (1 - M_\infty^2)\frac{\varepsilon_1}{X_1}\tilde{u}_{1,1} + \frac{\varepsilon_2}{X_2}\tilde{u}_{2,2} = 0,$$

$$(5)\qquad (A_\infty^2 + M_\infty^2 - 1)\frac{\varepsilon_1}{X_2}\tilde{u}_{1,2} + (1 - A_\infty^2)\frac{\varepsilon_2}{X_1}\tilde{u}_{2,1}$$
$$+ [4M_\infty^2 - M_\infty^4 - 2(\Gamma - 1)A_\infty^2 M_\infty^2 - 1]\frac{\varepsilon_1^2}{X_2}\tilde{u}_1\tilde{u}_{1,2} = 0.$$

Il semblerait que le terme en ε_1^2/X_2 est d'ordre supérieur au premier (en ε_1/X_2); mais par hypothèse $A_\infty^2 + M_\infty^2 - 1$ est infiniment petit avec τ, l'ordre de grandeur du premier terme se trouve alors augmenté et on ne peut négliger le dernier. Dans chacune des équations (4) et (5) les termes sont du même ordre. On peut écrire

$$(1 - M_\infty^2)\frac{\varepsilon_1}{X_1} = \frac{\varepsilon_2}{X_2},$$
$$[4M_\infty^2 - M_\infty^4 - 2(\Gamma - 1)A_\infty^2 M_\infty^2 - 1]\frac{\varepsilon_1^2}{X_2} = (1 - A_\infty^2)\frac{\varepsilon_2}{X_1},$$
$$-(A_\infty^2 + M_\infty^2 - 1)\frac{\varepsilon_1}{X_2} = (1 - A_\infty^2)\frac{\varepsilon_2}{X_1}K_1.$$

La condition de glissement sur un profil donne $\varepsilon_1 = \tau$ (τ est caractéristique de la pente du profil). On obtient alors

$$\frac{X_1}{X_2} \sim \tau^{-\frac{1}{3}}, \qquad \varepsilon_1 \sim \tau^{\frac{2}{3}}, \qquad K_1 = \frac{(1 - M_\infty^2)^{\frac{1}{3}}}{M_\infty^{\frac{2}{3}}[(2\Gamma - 3)M_\infty^4 - 2(\Gamma - 3)M_\infty^2 - 1]}\,\frac{1 - A_\infty^2 - M_\infty^2}{\tau^{\frac{2}{3}}}.$$

Les équations (4) et (5) s'écrivent

$$(6)\qquad \tilde{u}_{1,1} + \tilde{u}_{2,2} = 0,$$
$$(7)\qquad K_1\tilde{u}_{1,2} - \tilde{u}_{2,1} + \tilde{u}_1\tilde{u}_{1,2} = 0,$$

(6) définit une fonction de courant de perturbation $\tilde{\psi}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2)$; (6) et (7) se réduisent à

$$K_1\tilde{\psi}_{,22} + \tilde{\psi}_{,11} - \tilde{\psi}_{,2}\tilde{\psi}_{,22} = 0.$$

Cette équation est de type hyperbolique ou elliptique suivant que $K_1 - \tilde{\psi}_{,2}$ est négatif ou positif. K_1 est le paramètre de similitude.

En utilisant la même méthode on trouve pour les autres régimes :

b. A_∞ voisin de 1 :

$$\frac{X_1}{X_2} \sim \tau, \qquad \varepsilon_1 \sim \tau^2, \qquad K_2 = \frac{A_\infty^2 - 1}{M_\infty^4 \tau^2}, \qquad K'_2 = M_\infty^2;$$

K_2 et K'_2 sont les paramètres de similitude; les équations sont :

$$(K'_2 - 1)\tilde{u}_{1,1} + \tilde{u}_{2,2} - \tilde{u}_2 \tilde{u}_{2,1} = 0,$$
$$K_2 \tilde{u}_{2,1} + K'_2 \tilde{u}_{1,2} - \tilde{u}_1 \tilde{u}_{2,1} - \tilde{u}_2 \tilde{u}_{1,1} - \tilde{u}_2 \tilde{u}_{2,2} = 0.$$

c. M_∞ voisin de 1 :

$$\frac{X_1}{X_2} \sim \tau^{\frac{1}{3}}, \qquad \varepsilon_1 \sim \tau^{\frac{2}{3}}, \qquad K_3 = \left(\frac{A_\infty^2}{A_\infty^2 - 1}\right)^{\frac{1}{3}}, \qquad \frac{1 - M_\infty^2}{(2\Gamma\tau)^{\frac{2}{3}}};$$

(8) $$K_3 \tilde{u}_{1,1} + \tilde{u}_{2,2} - \tilde{u}_1 \tilde{u}_{1,1} = 0,$$

(9) $$\tilde{u}_{2,1} - \tilde{u}_{1,2} = 0.$$

(9) définit un potentiel des vitesses de perturbation $\tilde{\varphi}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2)$; (8) et (9) se réduisent à

$$K_3 \tilde{\varphi}_{,11} + \tilde{\varphi}_{,22} - \tilde{\varphi}_{,1} \tilde{\varphi}_{,11} = 0$$

d. A_∞ et M_∞ tous deux voisins de 1 :

$$\frac{X_1}{X_2} \sim \tau, \qquad \varepsilon_1 \sim \tau \qquad K_4 = (2\Gamma)^{-\frac{1}{2}} \frac{1 - M_\infty^2}{\tau}, \qquad K'_4 = (2\Gamma)^{\frac{1}{2}} \frac{1 - A_\infty^2}{\tau};$$

K_4 et K'_4 sont les paramètres de similitude; les équations sont :

$$K_4 \tilde{u}_{1,1} + \tilde{u}_{2,2} - \tilde{u}_1 \tilde{u}_{1,1} - \tilde{u}_2 \tilde{u}_{2,1} = 0,$$
$$K'_4 \tilde{u}_{2,1} + \tilde{u}_{1,2} - \tilde{u}_1 \tilde{u}_{2,1} - \tilde{u}_2 \hat{u}_{1,1} = 0.$$

4. On notera que si deux des régimes (*a* et *c*) sont assez voisins du régime transsonique de la dynamique des gaz, les deux autres en sont fort différents: il existe deux paramètres de similitude et dans le cas (*b*) (A_∞ voisin de 1) il faut, pour qu'il y ait similitude, que les nombres de Mach des écoulements soient égaux.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) J. E. Mc Cune et E. L. Resler Jr., *J. of the Aero Space Sc.*, 27, n° 7, 1960.

(2) P. Germain, *Généralités sur la théorie des petites perturbations et sur les méthodes asymptotiques en dynamique des Gaz.* Notes dactylographiées du cours de Dynamique des Gaz, Faculté des Sciences, Paris.

ASTROPHYSIQUE. — *Classification des bandes de Coheur-Duner.* Note (*) de M. **André Pedoussaut**, présentée par M. André Danjon.

Il est possible de classer les bandes de Coheur-Duner (6 300-5 800 Å) en deux systèmes ayant pour même niveau inférieur le niveau fondamental $X^3\Pi$ de la molécule de TiO. Nous avons obtenu deux formules qui représentent les bandes intenses de la région étudiée, ainsi qu'un groupe de bandes situé dans le proche infrarouge.

Nous avons étudié les bandes de Duner sur un spectre de o *Cet* HD 14386 (M6*e*) obtenu à l'Observatoire de Haute-Provence avec le télescope de 193 cm : plaque 103 *a*F, dispersion de 12,4 Å/mm. Entre 6 300 et 5 800 Å, le spectre présente trois fortes échancrures que nous avons nommées A, B, C, lorsque dans un récent travail, nous avons proposé une méthode de classification des étoiles de type M, à partir de ces groupes de bandes ([1]).

En A, B, C, apparaissent entre autres d'intenses bandes moléculaires à front raide et dégradées vers le rouge. Un récent travail de B. Rosen ([2]) a permis d'identifier bon nombre de ces bandes comme appartenant à la molécule de TiO.

P. Coheur a déjà tenté un classement ([3]) en signalant un manque de précision dû à la faible dispersion utilisée. Nous avons en effet constaté que la formule proposée par cet auteur ne convenait plus avec une dispersion de 12,4 Å/mm.

D'après l'allure générale et le groupement des bandes en A, B, C, nous avons été amené à rechercher deux systèmes : nous avons étudié séparément chacun d'eux dans le cas où le niveau inférieur n'est pas connu, puis dans le cas où ce niveau est le niveau fondamental $X^3\Pi$ de la molécule de TiO.

La meilleure représentation des fréquences est obtenue en utilisant $X^3\Pi$ comme niveau inférieur et en admettant que le groupe A renferme la bande centrale (0-0) pour chacun des deux systèmes. Les formules donnant les autres bandes sont alors respectivement :

$$\nu = \begin{matrix} 16\,157{,}85 \\ 16\,300{,}46 \\ 16\,445{,}23 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} + \;\; 869{,}23\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 3{,}36\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ \\ - 1\,008{,}12\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 4{,}52\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 \end{matrix} \right.$$

$$\nu = \begin{matrix} 16\,138{,}96 \\ 16\,289{,}59 \\ 16\,436{,}44 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} + \;\; 870{,}40\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 3{,}44\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ \\ - 1\,008{,}12\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 4{,}52\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 \end{matrix} \right.$$

Les constantes moléculaires pour le niveau $X^3\Pi$ sont celles données par B. Rosen ([4]).

Le tableau suivant indique les longueurs d'onde, pour chaque système, des *bandes médianes des triplets repérées sur nos spectres*.

v'. v''.......	0.	1.	2.
0	6 186,5 6 190,3	6 594,4 6 599,1	(⁴)
1	5 873,0 5 876,2	6 239,0 6 242,7	(⁴)
2	5 591,8 5 594,5	5 923,0 5 926,3	6 292,8 6 294,9
3	5 338,3 5 340,7	5 639,8 5 641,9	5 973,3 5 974,1

On peut faire plusieurs remarques importantes :

1° Un grand nombre de bandes est représenté par nos formules.

2° Les constantes moléculaires du niveau supérieur de chacun de nos systèmes sont très proches; ces systèmes ne diffèrent alors pratiquement que par les valeurs des niveaux T'_1, T'_2, T'_3. Ces niveaux sont très voisins ($d\nu$ varie entre 2,1 et 8,0 cm^{-1}) et la variation de cet écart ne permet pas d'expliquer le dédoublement apparent de nos bandes par une disposition particulière des branches P, Q, R.

3° La valeur moyenne des niveaux supérieurs est semblable à celle qui avait été proposée par P. Coheur comme niveau unique (transition $a \leftrightarrow X^3\Pi$ avec $T_a = 16\,312$ cm^{-1}).

4° Les bandes (0-2) et (1-2) se confondent avec celles (0-0) et (1-0) du système γ; les quelques composantes du triplet qui se situent en dehors, bien que faibles, sont visibles.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) A. PEDOUSSAUT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1972.

(2) Communication privée.

(3) P. COHEUR, *Bull. Soc. Roy. Sc.*, Liège, 12, 1943, p. 98.

(4) *Tables de constantes et données numériques*, Hermann, Paris, 1951.

RELATIVITÉ. — *Un théorème en théorie du champ unifié à $g_{\mu\nu}$ non symétrique.* Note (*) de M. **Achille Papapetrou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la théorie du champ unifié à $g_{\mu\nu}$ non symétrique, on a les équations de champ [1]

$$R_{\underline{\mu\nu}} = 0, \qquad R_{[\underset{\vee}{\mu\nu},\rho]} = 0; \qquad \mathfrak{g}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}{}_{,\nu}, \tag{1}$$

avec

$$R_{\mu\nu} = -\Gamma^{\alpha}_{\mu\nu,\,\alpha} + \Gamma^{\alpha}_{\mu\alpha,\,\nu} - \Gamma^{\alpha}_{\mu\nu}\Gamma^{\beta}_{\alpha\beta} + \Gamma^{\alpha}_{\mu\beta}\Gamma^{\beta}_{\alpha\nu}, \qquad g_{\mu\nu,\,\lambda} = g_{\alpha\nu}\Gamma^{\alpha}_{\mu\lambda} + g_{\mu\alpha}\Gamma^{\alpha}_{\lambda\nu}.$$

Dans le cas d'un champ faible développable en série,

$$\mathfrak{g}^{\mu\nu} = \eta^{\mu\nu} + \underset{1}{\mathfrak{g}}^{\mu\nu} + \underset{2}{\mathfrak{g}}^{\mu\nu} + \ldots,$$

on déduit des équations (1), pour la partie antisymétrique $\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ de $\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\mu\nu}$, les équations de première approximation suivantes :

$$\Box \underset{1}{g}_{[\underset{\vee}{\mu\nu},\rho]} = 0, \qquad \underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}{}_{,\nu} = 0 \tag{2}$$

avec

$$\underset{1}{g}_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = -\eta_{\mu\alpha}\eta_{\beta\nu}\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\beta\alpha}}. \tag{2a}$$

A côté des équations (1), Einstein a proposé aussi les équations de champ dites « fortes », dans lesquelles les deux premiers groupes d'équations du système (1) sont remplacés par

$$R_{\mu\nu} = 0. \tag{3}$$

Ces équations donnent, pour $\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}$, les équations de première approximation

$$\Box \underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 0, \qquad \underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}{}_{,\nu} = 0. \tag{4}$$

Nous considèrerons dans la suite les solutions de (2) et (4) qui dépendent périodiquement du temps et satisfont aux conditions aux limites habituelles : $\mathfrak{g}^{\mu\nu} \to \eta^{\mu\nu}$ pour $r \to \infty$, conditions dont on déduit

$$\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}} \to 0 \qquad \text{pour} \quad r \to 0. \tag{5}$$

Le cas des équations (4) est particulièrement simple. Quand on utilise des coordonnées polaires r, θ, φ le premier groupe d'équations (4) admet comme solution générale dépendant périodiquement du temps [2]

$$\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}} = \sum_{\lambda mn} \alpha^{\underset{\vee}{\mu\nu}}_{\lambda mn} e^{i\lambda\omega t} e^{im\varphi} P^{m}_{|n|}(\cos\theta)\, \psi_n(\lambda\omega r), \tag{6}$$

avec

$$\omega = \text{Cte}, \qquad \lambda,\ n = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots, \qquad m = -|n|,\ -|n|+1,\ \ldots,\ |n|.$$

A cause du deuxième groupe d'équations (4), les coefficients $\alpha^{\underset{\vee}{\mu\nu}}_{\lambda mn}$ ne sont pas tous arbitraires, la solution générale de (4) contenant seulement trois fonctions d'ondes indépendantes ([3]). Les fonctions de Sommerfeld :

$$\psi_n(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{\zeta}} J_{n+\frac{1}{2}}(\zeta)$$

s'annulent comme $1/r$ pour $r \to \infty$. Par conséquent les $\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ donnés par (6) satisferont à la condition (5), si les séries des coefficients $\alpha^{\underset{\vee}{\mu\nu}}_{\lambda mn}$ sont absolument convergentes.

Du premier groupe d'équations (2) on déduit

$$\Box \underset{1}{g}_{[\underset{\vee}{\mu\nu}, \rho]} \eta^{\rho\sigma} = 0.$$

Cette relation est équivalente, à cause de (2 a) et du deuxième groupe de (2), à l'équation

$$\Box \Box \underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 0. \tag{7}$$

On peut remplacer cette dernière équation par

$$\Box \underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}} = \varphi^{\underset{\vee}{\mu\nu}}, \qquad \Box \varphi^{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 0. \tag{8}$$

Les équations de champ (2) donnent pour $\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ les conditions

$$\varphi^{\underset{\vee}{\mu\nu}}{}_{,\nu} = 0, \qquad \varphi_{[\underset{\vee}{\mu\nu}, \rho]} = 0 \tag{9}$$

$\left(\varphi_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = - \eta_{\mu\beta}\eta_{\alpha\nu}\varphi^{\underset{\vee}{\alpha\beta}}\right)$. Inversement, quand la première des conditions (9) est satisfaite il sera toujours possible de trouver une solution $\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ de la première des équations (8) satisfaisant à la deuxième des équations (2).

Les relations (8) et (9) montrent que $\varphi^{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ est un champ de radiation Maxwellienne. Sa forme générale sera celle du deuxième membre de (6) :

$$\varphi^{\underset{\vee}{\mu\nu}} = \sum_{\lambda mn} \beta^{\underset{\vee}{\mu\nu}}_{\lambda mn} e^{i\lambda\omega t} e^{im\varphi} P^m_{|n|} \psi_n(\lambda\omega r). \tag{10}$$

Ici aussi les coefficients $\beta^{\underset{\vee}{\mu\nu}}_{\lambda mn}$ ne sont pas tous arbitraires, le champ de radiation Maxwellienne contenant seulement deux fonctions d'ondes indépendantes ([4]). La première des équations (8) montre que $\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ aura la forme

$$\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}} = \sum_{\lambda mn} \beta^{\underset{\vee}{\mu\nu}}_{\lambda mn} e^{i\lambda\omega t} e^{im\varphi} P^m_{|n|} \chi_{n\lambda}(r), \tag{11}$$

les fonctions $\chi_{n\lambda}$ satisfaisant aux équations

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{n(n+1)}{r^2} + \lambda^2\omega^2\right)\chi_{n\lambda}(r) = -\psi_n(\lambda\omega r). \tag{12}$$

La solution générale de (12) est

$$\chi_{n\lambda} = -\frac{r}{2\lambda\omega}\psi_{n+1}(\lambda\omega r) + c_1\psi_n(\lambda\omega r) + c_2\psi_{-(n+1)}(\lambda\omega r). \tag{13}$$

Les fonctions de Sommerfeld s'annulant comme $1/r$ pour $r \to \infty$, on voit que le premier terme de $\chi_{n\lambda}$ ne s'annule pas pour $r \to \infty$. En remarquant que le comportement asymptotique, pour $r \to \infty$, d'un quelconque des termes du deuxième membre de (11) ne peut être modifié par les termes correspondants à d'autres valeurs de λ, m, n, on arrive à la conclusion que les $\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ donnés par (11) ne satisferont aux conditions aux limites (5) que si tous les coefficients $\beta^{\underset{\vee}{\mu\nu}}_{\lambda mn}$ s'annulent. Mais dans ce cas on aura $\underset{1}{\varphi}^{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 0$ et par conséquent ${}_1\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ satisfera aussi aux équations « fortes » (4). Les équations de champ pour $\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\underline{\mu\nu}}$ étant les mêmes dans les deux versions de la théorie, nous avons de cette manière établi le théorème suivant : *Les solutions périodiques des équations de champ « faibles » satisfaisant aux conditions aux limites* $\underset{1}{\mathfrak{g}}^{\mu\nu} \to \eta^{\mu\nu}$ *pour* $r \to \infty$ *sont, en première approximation, identiques aux solutions des équations de champ « fortes ».*

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) *Voir* A. EINSTEIN, *The Meaning of Relativity*, Princeton, 1953.

(2) *Cf.* A. PAPAPETROU, *Ann. d. Physik*, (6), 20, 1957, p. 399.

(3) A. PAPAPETROU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 50.

(4) A. PAPAPETROU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4293.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une généralisation de la transformation de Foldy-Wouthuysen à des particules de spin quelconque sans champ extérieur et quelques applications.* Note (*) de M. **M. Baktavatsalou**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que la transformation générale de Foldy-Wouthuysen pour une particule de spin quelconque est obtenue à partir des différentes transformations élémentaires correspondant chacune à la particule de spin $\hbar/2$. On l'applique aux opérateurs hamiltonien et position. On compare le dernier résultat avec celui de Newton-Wigner.

1. Dans le cadre de la théorie de fusion de Louis de Broglie [1], les particules élémentaires possédant le spin total maximal $n\,(\hbar/2)$ $(n = 0, 1, \ldots)$ et la masse propre minimale m_0 sont décrits, en variable d'espace-temps ct et $\vec{x}$ et en matrices β et $\vec{\alpha}$ de Dirac, par [2] :

$$(1.1)\qquad \{p_0 A_0 + \vec{p}.\vec{A} + m_0 c A_n\}\,\psi_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}, t) = 0.$$

En posant

$$a_0 = A_n A_0;\qquad \vec{a} = A_n \vec{A};\qquad s = p_0 a_0 + \vec{p}.\vec{a},$$

les 4^n fonctions d'ondes de (1.1) satisfont au système

$$(1.2)\qquad \{s + m_0 c\}\,\psi_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}, t) = 0;\qquad A_n\{s^{(i)} - s^{(j)}\}\,\psi_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}, t) = 0$$

et les fonctions d'ondes initiales $F(\vec{x})$ satisfont au système

$$(1.3)\qquad \{\beta^{(i)} h^{(i)} - \beta^{(j)} h^{(j)}\}\,F_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}) = 0,$$

avec $h^{(i)} = \{c\vec{p}.\vec{\alpha} + m_0 c^2 \beta\}^{(i)}$: l'hamiltonien du corpuscule i de spin $\hbar/2$.

Dans le cas des ondes planes, en tenant compte de (1.3), la solution de (1.2) s'écrit

$$(1.4)\qquad \psi_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}, t) = \mu(\omega - h^{(1)})\ldots(\omega - h^{(n)})\,F_{i_1\ldots i_n}(\vec{x})\,e^{-\frac{i}{\hbar}\omega t} + \mu(\omega + h^{(1)})\ldots(\omega + h^{(n)})\,F_{i_1\ldots i_n}(\vec{x})\,e^{\frac{i}{\hbar}\omega t}\ldots,$$

ω étant l'énergie positive du corpuscule élémentaire.

L'opérateur-matrice $T(\vec{p})$ de la transformation générale est défini par

$$(1.5)\qquad \psi'_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}, t) = T(\vec{p})\,\psi_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}, t),$$

avec

$$\psi'^{+}_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}) = \frac{1}{2}\{1 + a_0\}\,\psi'^{+}_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}) = T(\vec{p})\,\psi^{+}_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}),$$

$$\psi'^{-}_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}) = \frac{1}{2}\{1 - a_0\}\,\psi'^{-}_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}) = T(\vec{p})\,\psi^{-}_{i_1\ldots i_n}(\vec{x}),$$

les signes + et — correspondent respectivement à $\beta^{(1)} = \ldots = \beta^{(n)} = 1$ et $\beta^{(1)} = \ldots = \beta^{(n)} = -1$. Les systèmes (1.4) et (1.5) conduisent à

$$\prod_{i=1,\ldots,n} (1 - \beta^{(i)}) \mathrm{T}(\vec{p}) (\omega + h^{(i)}) = 0, \qquad \prod_{i=1,\ldots,n} (1 + \beta^{(i)}) \mathrm{T}(\vec{p}) (\omega - h^{(i)}) = 0$$

dont la solution s'écrit

$$\mathrm{T}(\vec{p}) = \mathrm{T}^{(1)}(\vec{p}) \ldots \mathrm{T}^{(n)}(\vec{p}).$$

Avec (3) $\mathrm{T}^{(i)}(\vec{p}) = \lambda_0 (\omega + \beta h)^{(i)}$, on obtient finalement

$$\mathrm{T}(\vec{p}) = \Lambda_n (\omega + \beta h)^{(1)} \otimes \ldots \otimes (\omega + \beta h)^{(n)}. \tag{1.6}$$

La valeur de la constante de normalisation Λ_n s'obtient en exprimant que la densité de probabilité de présence ρ reste inchangée par $\mathrm{T}(\vec{p})$.

Nous obtenons ainsi

$$\Lambda_n = \lambda_0^n \left\{ \frac{\omega}{m_0 c^2} \right\}^{\frac{n-1}{2}} = \{ 2(\omega + m_0 c^2) \}^{-\frac{n}{2}} \{ m_0 c^2 \}^{\frac{1-n}{2}} \omega^{-\frac{1}{2}}. \tag{1.7}$$

2. L'hamiltonien général d'une particule de spin $n(\hbar/2)$ s'écrit

$$\mathrm{H} = \frac{1}{n} \sum_{r=1,\ldots,n} \beta^{(1)} \beta^{(2)} \ldots \beta^{(r-1)} h^{(r)} \beta^{(r+1)} \ldots \beta^{(n)}. \tag{2.1}$$

Par la transformation $\mathrm{T}(\vec{p})$, il devient $\mathrm{H}' = \mathrm{THT}^{\star +}$.

Ne considérant que la partie positive de H′ nous obtenons tout calcul fait : $\{ \mathrm{H}' \}_+ = \omega$, ce qui confirme l'interprétation classique de l'hamiltonien.

Quant à l'opérateur position transformé, il s'écrit $(\vec{x}' = \mathrm{T}\vec{x}\mathrm{A}_0\mathrm{T}^{\star +})$:

$$\{ \vec{x}' \}_+ = \vec{x} - \frac{\hbar \{ m_0 c^2 - (n-1)\omega \}}{2 m_0 \omega (\omega + m_0 c^2)} (\vec{\sigma} \wedge \vec{p}), \qquad \text{avec} \quad \vec{\sigma} = \frac{1}{n} \sum_i \sigma^{(i)}. \tag{2.3}$$

Pour $n = 1$ correspondant à l'électron, (2.3) coïncide avec le résultat de Foldy-Wouthuysen.

3. T. D. Newton et E. P. Wigner (4), en adoptant la notation de Feynmann, trouvent pour opérateur position dans l'espace des moments

$$\vec{q} = \mathrm{E} \prod_{\alpha=1,\ldots,2s} (1 + \gamma_\alpha^0) \frac{p_0^{2s+\frac{1}{2}}}{(p_0 + \mu)^s} \left(-i \frac{\vec{\partial}}{\partial p} \right) \frac{p_0^{-\frac{1}{2}}}{(p_0 + \mu)^s} \mathrm{E}, \tag{3.1}$$

avec

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}_1 \mathrm{E}_2 \ldots \mathrm{E}_{2s}, \qquad \mathrm{E}_\alpha = \frac{1}{2} (p_0)^{-1} \left(\sum_k \gamma_\alpha^k p_k + \mu \right) \gamma_\alpha^0, \qquad \hbar = c = 1.$$

En transformant (3.1) dans l'espace des positions et en utilisant notre notation, nous trouvons

$$\{\vec{q}\}_+ = \vec{x} - \frac{n}{2\omega(\omega + m_0)}(\vec{\sigma} \wedge \vec{p}). \tag{3.2}$$

Si nous utilisons la densité de probabilité de présence ρ' de Newton-Wigner au lieu de ρ nous trouvons une transformation générale $\mathfrak{T}(\vec{p})$ différente de $\mathrm{T}(\vec{p})$ telle que $\Lambda_n = \lambda_0^n$. Nous obtenons alors

$$\{\mathrm{H}'\}_+ = \{\mathfrak{T}(\vec{p})\mathrm{H}\mathfrak{T}(p)^{*+}\}_+ = \omega; \qquad \{\vec{x}'\}_+ = \{\mathfrak{T}(\vec{p}).\vec{x}\mathfrak{T}(\vec{p})^{*+}\}_+ = \vec{x} - \frac{n(\vec{\sigma} \wedge \vec{p})}{2\omega(\omega + m_0)}. \tag{3.3}$$

Ce dernier résultat est en parfait accord avec (3.2). Il nous semble pourtant que (2.3) obtenue par ρ est plus concevable physiquement.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) L. DE BROGLIE, *Théories générales des particules à spin*, Gauthier-Villars, Paris, 1954.

(2) G. PETIAU, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 501.

(3) L. L. FOLDY et S. A. WOUTHUYSEN, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 29.

(4) T. D. NEWTON et E. P. WIGNER, *Rev. Mod. Phys.*, 21, n° 3, 1949, p. 400.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Existence d'un « cœur dur » pour l'interaction nucléon-nucléon en théorie non locale de Heitler-Arnous.* Note (*) de Mlle **Yvonne Héno**, présentée par M. Francis Perrin.

La théorie à interaction non locale de Heitler-Arnous est appliquée au traitement de l'interaction entre nucléons. Un calcul au second ordre conduit à la mise en évidence de l'existence d'un « cœur dur » dont le rayon est en accord avec les résultats expérimentaux.

Un certain nombre de faits expérimentaux suggèrent l'existence d'une « coupure » des interactions au voisinage de la masse M du nucléon : par exemple les différences de masse $\pi^{\pm} - \pi^0$ (1), p-n (2), les différences de masse $\Sigma^{\pm} - \Sigma^0$, $\Sigma^+ - \Sigma^-$ (3), la diffusion électron-nucléon (4), etc. Mais parmi toutes les manifestations expérimentales de l'existence de cette coupure, la plus directe est sans doute le « cœur dur » du potentiel nucléon-nucléon.

Il est possible d'introduire cette coupure dans une théorie non locale par l'intermédiaire d'un facteur de forme $\rho(p, q)$, C-P-T- et Lorentz-invariant. Il suffit de choisir pour ρ une fonction convenable de l'invariant

$$Q(p, q) = p^2 q^2 - (pq)^2,$$

par exemple

$$\rho(p, q) = \frac{A^2 M^2}{A^2 M^2 + Q},$$

où A est la coupure de l'ordre de M (5).

Si l'on traite ainsi le problème des forces nucléaires au second ordre en G (ou F) avec couplage pseudo-scalaire (ou pseudo-vectoriel), on trouve pour le potentiel nucléon-nucléon, l'expression

$$V = -\frac{\vec{\tau}_A \cdot \vec{\tau}_B}{3}\left[V_c \vec{\sigma}_A \cdot \vec{\sigma}_B + V_t S_{AB}\right],$$

où

$$V_c = -\frac{G^2}{4\pi}\left(\frac{\mu}{2M}\right)^2 \frac{(M\sqrt{2})^3}{\mu^2} \mathcal{F}(M\sqrt{2}\, r),$$

$$V_t = -\frac{G^2}{4\pi}\left(\frac{\mu}{2M}\right)^2 \frac{(M\sqrt{2})^3}{\mu^2} \mathcal{G}(M\sqrt{2}\, r),$$

$$S_{AB} = 3\,\frac{\vec{\sigma}_A \cdot \vec{x}\, \vec{\sigma}_B \cdot \vec{x}}{r^2} - \vec{\sigma}_A \cdot \vec{\sigma}_B.$$

Nous avons utilisé les unités rationnelles où $\hbar = c = 1$. μ représente la masse du méson.

$\vec{x}$ est la distance vectorielle entre les deux nucléons, différenciés par les

indices A et B; $\vec{\sigma}_A$, $\vec{\sigma}_B$, $\vec{\tau}_A$ et $\vec{\tau}_B$ désignant respectivement leurs matrices de spin et de spin isotopique correspondantes :

$$r = |\vec{x}| \qquad \left[G^2\left(\frac{\mu}{2\,M}\right)^2 = F^2\right].$$

Les fonctions $\mathcal{F}$ et $\mathcal{G}$ correspondent respectivement à la partie centrale et à la partie tensorielle du potentiel. Dans le cas où $\Lambda = M$, elles sont données par

$$\mathcal{F}(mr) = \frac{\eta^2}{(1-\eta^2)^4}\,\frac{e^{-mr}}{mr}\times\left\{e^{(1-\eta)mr} - \frac{1}{\eta^2} + \frac{(1-\eta^2)^3}{\eta^2}\times\left[\frac{2-mr}{2(1-\eta^2)^2} + \frac{3mr - m^2r^2}{8(1-\eta^2)} + \frac{3mr + 3m^2r^2 - m^3r^3}{48}\right]\right\},$$

$$\mathcal{G}(mr) = \frac{1}{(1-\eta^2)^4}\left\{\left[\frac{3}{m^3r^3} + \frac{3\eta}{m^2r^2} + \frac{\eta^2}{mr}\right]e^{-m\eta r} - \left[\frac{3}{m^3r^3} + \frac{3}{m^2r^2} + \frac{1}{mr}\right]e^{-mr}\right\}$$
$$- e^{-mr}\frac{1}{1-\eta^2}\left\{\frac{\frac{1}{mr}+1}{2(1-\eta^2)^2} + \frac{mr}{8(1-\eta^2)} + \frac{m^2r^2}{8}\right\},$$

où

$$\eta = \frac{\mu}{m}.$$

Les courbes de variation de V_c et V_t sont tracées sur les figures 1 et 2, pour la valeur $G^2/4\pi = 30$. Les résultats correspondants de la théorie locale sont aussi reproduits.

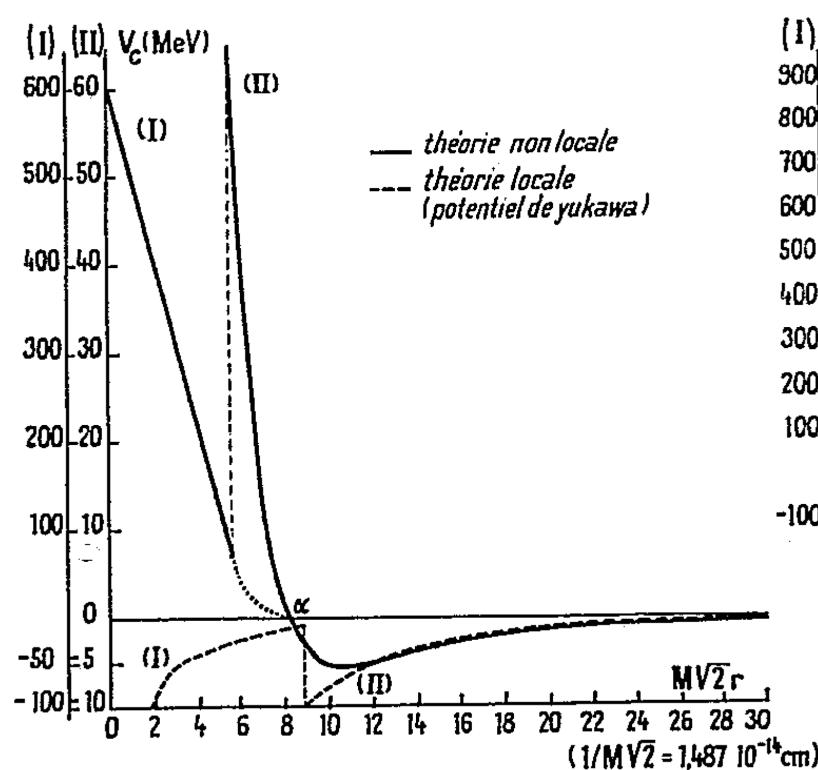


Fig. 1.

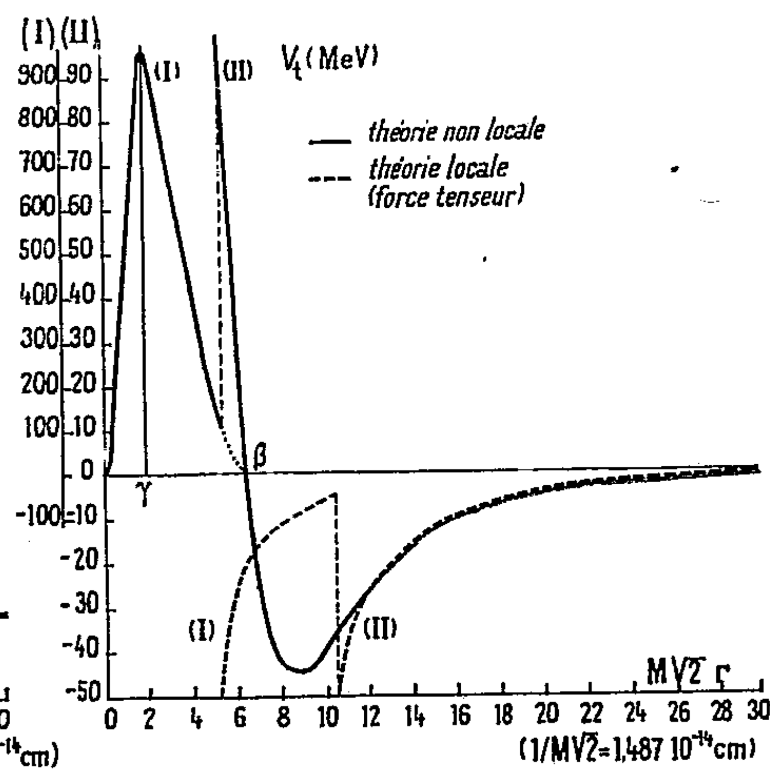


Fig. 2.

L'allure de ces courbes met en évidence un « cœur dur » dont les résultats expérimentaux prévoyaient l'existence, mais auquel ne conduisait pas la théorie locale. Le rayon de ce « cœur dur » est indépendant de la constante

de couplage, G^2 n'intervenant qu'en tant que facteur. Ce rayon, de l'ordre de $0,5.10^{-13}$ cm dans le cas du potentiel central, et un peu inférieur dans celui de la force tenseur, est en bon accord avec les valeurs obtenues, à l'aide de théories phénoménologiques, à partir de résultats d'expérience (6).

La théorie non locale de Heitler-Arnous redonne les résultats de la théorie locale pour les forces nucléaires, si l'on introduit un paramètre de coupure Λ quelconque, qu'on fait ensuite croître indéfiniment. On obtient ainsi :

$$V_c^{\text{local}} = -\frac{G^2}{4\pi}\left(\frac{\mu}{2M}\right)^2 \frac{1}{\mu^2}\left[\frac{e^{-\mu r}}{r}\mu^2 - 4\pi\,\delta(r)\right],$$

$$V_t^{\text{local}} = -\frac{G^2}{4\pi}\left(\frac{\mu}{2M}\right)^2 \frac{1}{\mu^2} e^{-\mu r}\left[\frac{3}{r^3} + \frac{3\mu}{r^2} + \frac{\mu^2}{r}\right].$$

Dans le cas du potentiel central, le « cœur dur » de la théorie non locale est relié très directement à la fonction singulière $\delta(r)$ du résultat de la théorie locale. Cette singularité disparaît dans la théorie de Heitler-Arnous, ainsi que la divergence en $1/r^3$ de la force tenseur de la théorie locale, qui est gênante pour l'existence d'états liés.

En conclusion, nous pouvons dire que le résultat obtenu est très satisfaisant en ce sens qu'il conduit à un « cœur dur » dont le rayon a le bon ordre de grandeur. Il apporte donc bien une nouvelle preuve de la nécessité d'introduire une coupure dans les interactions et il constitue un argument supplémentaire pour la validité de la théorie de Heitler-Arnous.

Cependant, la profondeur obtenue pour les puits de potentiel est environ dix fois trop faible vis-à-vis de celle déduite de l'expérience. Par analogie avec les résultats de la théorie locale, nous pensons toutefois que le résultat du calcul au quatrième ordre lèvera cette difficulté.Nous espérons aussi que ce calcul fera apparaître les termes de couplage spin-orbite prévus par l'expérience.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) R. P. FEYNMAN et G. SPEISMAN, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 500.

(2) L. O'RAIFEARTAIGH, B. SREDNIAVA et CH. TERREAUX, *Nuovo Cim.*, 14, 1959, p. 376.

(3) STRAUEMAN (sous presse).

(4) L. K. PANDIT, *Helv. Phys. Acta*, 31, 1958, p. 379.

(5) E. ARNOUS, W. HEITLER et Y. TAKAHASHI, *Nuovo Cim.*, 16, 1960, p. 671; E. ARNOUS, W. HEITLER et L. O'RAIFEARTAIGH, *Nuovo Cim.*, 16, 1960, p. 785; Y. HÉNO, *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 655.

(6) R. JASTROW, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 165.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une extension possible de la méthode des processus quasi réels à la théorie mésique.* Note (*) de M. **Paul Kessler** et Mlle **Alix Jacquemin**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous appliquons la méthode des processus quasi réels au diagramme de Feynman élémentaire correspondant à l'émission d'un méson π par un nucléon relativiste.

Comme nous l'avons signalé précédemment [1], on peut envisager l'extension de la méthode des processus quasi réels (appliquée jusqu'à présent en Électrodynamique) aux interactions nucléon-méson π. Mais on se heurte ici aux difficultés du couplage fort dont la présence rend nécessaire l'inclusion dans le calcul de termes d'ordre supérieur (corrections radiatives mésiques).

Toutefois, dans un premier travail sur ce sujet, nous avons voulu traiter le problème comme en couplage faible (c'est-à-dire en négligeant les corrections d'ordre supérieur), tout en nous rendant parfaitement compte que le résultat ainsi obtenu ne peut présenter qu'un intérêt qualitatif.

Nous considérons donc le diagramme élémentaire de la figure 1; nous admettons que les trois particules (nucléon entrant, nucléon sortant, pion) sont relativistes, donc

$$E \gg M, \qquad E' \gg M, \qquad k \gg \mu$$

(M et μ étant les masses respectives du nucléon et du pion). Dans ces conditions, nous allons montrer que le diagramme représente un processus quasi réel auquel on peut associer (avec une bonne approximation) le spectre

$$P(E, k)\, dk = \frac{g^2}{2\pi}\left(\ln\frac{\varphi_{max}}{\varphi_0}\right)\frac{k\, dk}{E^2},$$

où, g^2 est la constante du couplage pseudo-scalaire pion-nucléon; φ_0 est défini par

$$\varphi_0 = \left(\frac{M^2}{E^2} + \frac{\mu^2}{k^2}\,\frac{E-k}{E}\right)^{\frac{1}{2}} \approx \frac{M}{E};$$

enfin, le choix de φ_{max} peut dépendre du phénomène physique considéré, mais en règle générale on peut prendre

$$\varphi_{max} \approx \frac{E-k}{E}.$$

La formule devient ainsi

$$P(E, k)\, dk = \frac{g^2}{2\pi}\left(\ln\frac{E-k}{M}\right)\frac{k\, dk}{E^2}.$$

Nous donnons la démonstration pour les trois cas : pion virtuel, nucléon entrant virtuel, nucléon sortant virtuel. [Les notations employées sont

dans une large mesure identiques à celles utilisées dans (¹) pour les interactions fermion-photon.]

1° *Le pion est virtuel.* — Nous comparons les sections efficaces des processus A et B représentés sur la figure 2 :

$$\sigma_B = \frac{1}{2k} |N|^2;$$

$$\sigma_A = \frac{g^2}{2\pi^2} \int \frac{d^3 p'}{[(\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 - \mu^2]^2} |\overline{\psi}' \gamma_5 \psi N|^2.$$

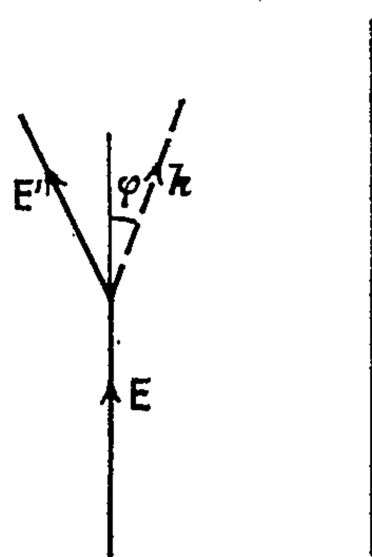


Fig. 1.

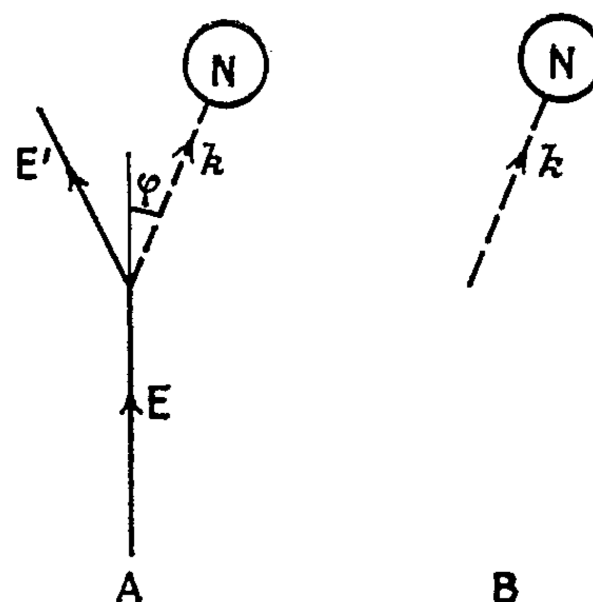


Fig. 2.

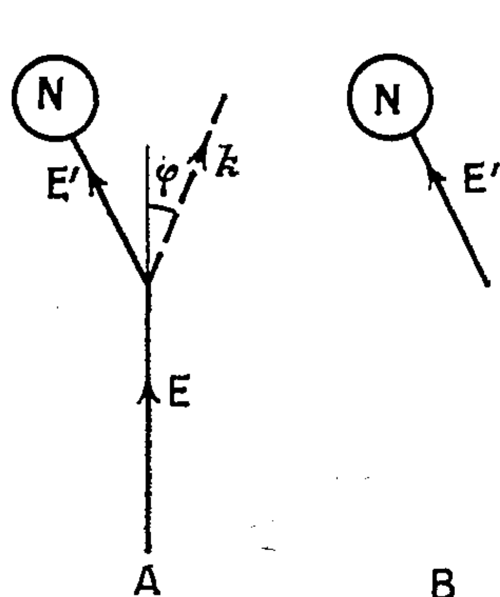


Fig. 3.

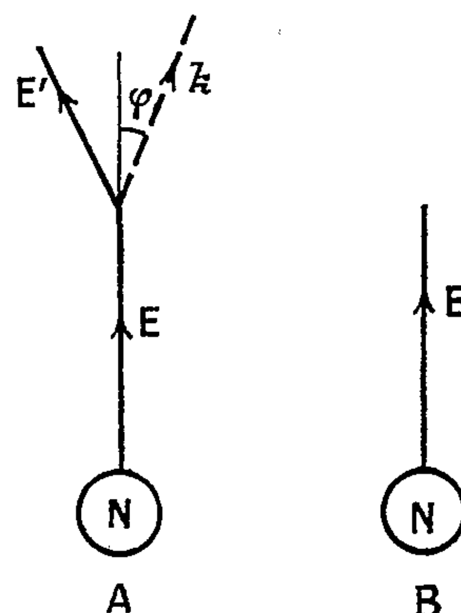


Fig. 4.

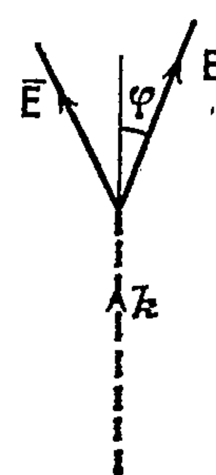


Fig. 5.

On obtient

$$\frac{d^3 p'}{[(\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 - \mu^2]^2} \simeq 2\pi \frac{E'^2\, dk}{E^2 k^2} \frac{\varphi\, d\varphi}{(\varphi^2 + \varphi_0^2)^2}.$$

On note que les valeurs de φ qui contribuent essentiellement au spectre sont telles que $\varphi_0 \gtrsim \varphi \ll 1$. Dans ces conditions, on a

$$\overline{\psi}' \gamma_5 \psi \simeq -\frac{i}{2} \frac{k}{E'} \varphi,$$

$$\sigma_A \simeq \frac{g^2}{4\pi} \int \frac{dk}{E^2} |N|^2 \int_{\varphi_0}^{\varphi_{\max}} \frac{d\varphi}{\varphi} = \frac{g^2}{2\pi} \int \left(\ln \frac{\varphi_{\max}}{\varphi_0} \right) \frac{k\, dk}{E^2} \sigma_B.$$

2° *Le nucléon sortant est virtuel.* — Les sections efficaces pour les diagrammes A et B de la figure 3 sont

$$\sigma_B = |N\varpi'|^2,$$

$$\sigma_A = \frac{g^2}{4\pi^2}\int \frac{d^3k}{k[(\mathbf{p}-\mathbf{k})^2 - M^2]^2}|N[(\mathbf{p}-\mathbf{k})\boldsymbol{\gamma}+M]\gamma_5\varpi|^2 \simeq \frac{g^2}{2\pi}\int \frac{dk}{kE^2}\frac{\varphi\,d\varphi}{(\varphi^2+\varphi_0^2)^2}k^2\varphi^2|N\varpi'|^2$$
$$\simeq \frac{g^2}{2\pi}\int \frac{k\,dk}{E^2}|N\varpi'|^2\int_{\varphi_0}^{\varphi_{max}}\frac{d\varphi}{\varphi} = \frac{g^2}{2\pi}\int\left(\ln\frac{\varphi_{max}}{\varphi_0}\right)\frac{k\,dk}{E^2}\sigma_B.$$

3° *Le nucléon entrant est virtuel.* — Les sections efficaces pour les diagrammes A et B de la figure 4 sont

$$\sigma_B = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3p\,|\bar\varpi N|^2,$$

$$\sigma_A = \frac{g^2}{(2\pi)^5}\int \frac{d^3p'\,d^3k}{k[(\mathbf{p}'+\mathbf{k})^2 - M^2]^2}|\bar\varpi'\gamma_5[(\mathbf{p}'+\mathbf{k})\boldsymbol{\gamma}+M]N|^2$$
$$\simeq \frac{g^2}{(2\pi)^4}\int \frac{E'^2\,d^3p'\,dk}{E^4 k}\frac{\varphi\,d\varphi}{(\varphi^2+\varphi_0^2)^2}\frac{k^2E^2\varphi^2}{E'^2}|\bar\varpi N|^2 \simeq \frac{g^2}{(2\pi)^4}\int d^3p'\int\frac{k\,dk}{E^2}|\bar\varpi N|^2\int_{\varphi_0}^{\varphi_{max}}\frac{d\varphi}{\varphi}.$$

En remplaçant les variables $(\vec{p}', \vec{k})$ par $(\vec{p}, \vec{k})$, on obtient, suivant que E est constante ou non, l'une ou l'autre des relations

$$\sigma_A = \sigma_B\frac{g^2}{2\pi}\int\left(\ln\frac{\varphi_{max}}{\varphi_0}\right)\frac{k\,dk}{E^2},$$
$$\sigma_A = \frac{g^2}{2\pi}\int\frac{d\sigma_B}{dE}dE\int\left(\ln\frac{\varphi_{max}}{\varphi_0}\right)\frac{k\,dk}{E^2}.$$

Il convient de noter que la formule ainsi obtenue pour le spectre peut être extrapolée, sans erreur notable, jusqu'aux limites physiques $k_{min} = \mu$ et $k_{max} = E - M$. En effet, les régions où l'une des conditions initiales n'est pas vérifiée (soit $k \approx \mu$, soit $E' \approx M$) ne donnent qu'une faible contribution au spectre total.

Remarquons encore qu'on passe facilement [par le procédé utilisé dans ([1])] du cas de l'émission à celui de la création de paires (ici nucléon-antinucléon). On obtient ainsi pour le spectre correspondant au diagramme élémentaire de la figure 5 (en supposant $k \gg M$) :

$$P(k, E)\,dE = \frac{g^2}{\pi}\left(\ln\frac{E}{M}\varphi_{max}\right)\frac{dE}{k},$$

où l'on peut prendre généralement

$$\varphi_{max} \approx \frac{k-E}{k-M}.$$

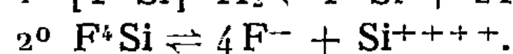
(*) Séance du 24 avril 1961.

([1]) P. Kessler, *Nuovo Cimento*, 17, 1960, p. 809.

THERMODYNAMIQUE. — *Structure du fluosilicate de potassium, en solution dans un halogénure alcalin et à l'état pur fondu.* Note (*) de Mlle **Christiane Bourlange** et M. **Georges Petit**, présentée par M. Gustave Ribaud.

F^6SiK_2 est dissocié selon le schéma :


1° $[F^6Si]^= K_2 \rightleftharpoons F^4Si + 2F^- + 2K^+$;


2° $F^4Si \rightleftharpoons 4F^- + Si^{++++}$.

La préparation du silicium par électrolyse d'une solution d'un fluosilicate alcalin dans un halogénure du même métal, ou même du sel pur fondu, a été établie par Dodero ([1]), mais cet auteur, s'il constatait la nature du dépôt cathodique, n'a pas établi le mécanisme intime par lequel il se forme, mécanisme évidemment fonction de la nature que possèdent ses particules génératrices dans le liquide de fusion.

C'est pourquoi il nous a paru intéressant d'établir la structure de ces liquides (c'est-à-dire ici d'un tel fluosilicate), soit dissous, soit pur fondu, et tout particulièrement de détecter la présence éventuelle d'un ion silicium libre dans ces divers milieux, dont l'influence sur les caractéristiques du dépôt ne laisse pas d'être importante.

Ce but peut être atteint, comme il est bien connu maintenant, par la cryométrie à haute température. Le résultat ne peut cependant être interprété sans équivoque que si nous suivons quelques principes généraux que nous rappellerons ici et qui feront de cette recherche le type d'une investigation thermodynamique structurale.

Nous diviserons cette étude en :

a. Étude de la solution de $[SiF^6]^= K_2$ dans BrK;

b. Étude de $[SiF^6]^= K_2$ liquide pur.

1. Étude de la solution $[SiF^6]^= K_2 + BrK$. — La liberté de l'ion silicium se détecte :

1° Par la constatation de la coupure totale de l'anion complexe dont il est l'atome central en ses particules ultimes ($Si^{++++} + 6F^-$);

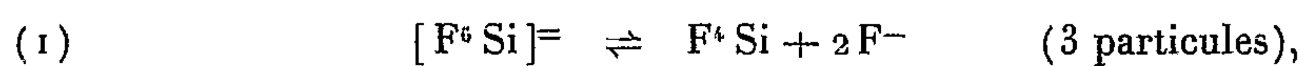
2° Par la non-solvatation de l'ion silicium, c'est-à-dire par l'inexistence d'une union totale avec une particule du solvant.

Pour cela nous devons montrer que l'ensemble Br_4Si est coupé dans un solvant ne contenant pas ces particules.

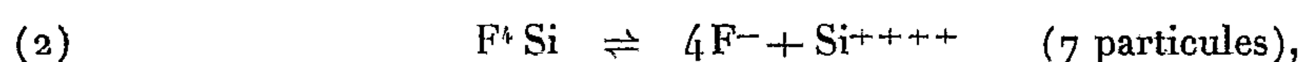
a. Coupure du complexe. — L'étude cryométrique de la solution de $[SiF^6]^= K_2$ dans BrK révèle une coupure totale à la limite, mais rapidement la courbe descend vers un quasi-palier pour trois particules.

Ce fait s'explique (si nous admettons l'hypothèse que cette courbe

traduit la théorie d'Arrhénius) par l'existence dans ce milieu d'un système complexe obéissant aux équilibres :



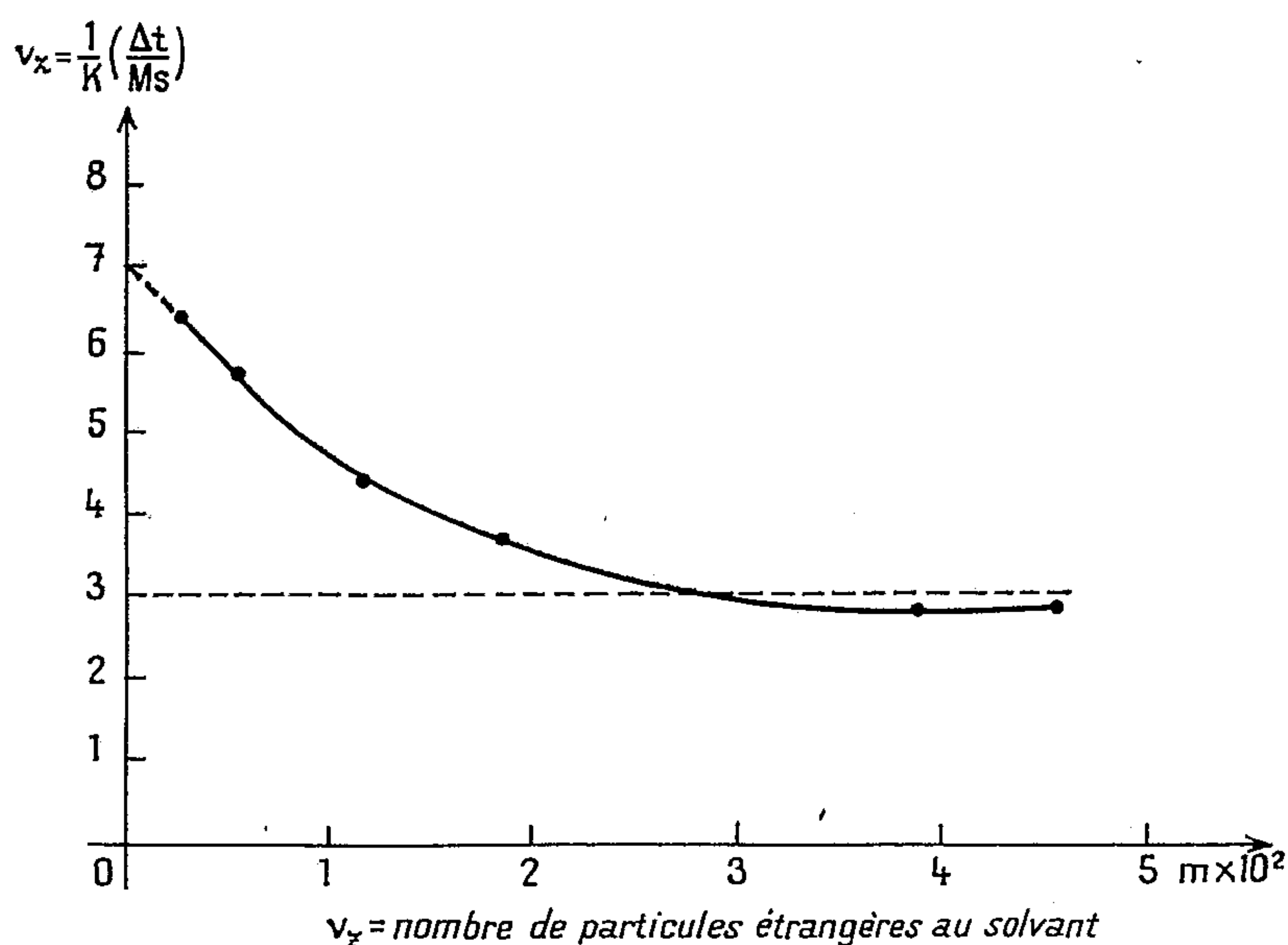
(1) $[F^6Si]^{=} \rightleftharpoons F^4Si + 2F^-$ (3 particules),



(2) $F^4Si \rightleftharpoons 4F^- + Si^{++++}$ (7 particules),

où, dans ces conditions, les termes de droite de l'équilibre (1) sont prédominants. Les particules ultimes, ne se formant notablement qu'aux dilutions extrêmes, ont une existence certaine, bien que leur concentration ne puisse être que très faible.

Cette existence de faibles quantités est capitale dans tout phénomène de captation de ces ions (dépôt électrolytique, etc.) où ceux-ci se forment sans cesse à partir d'un ensemble complexe. Elle n'intervient pas sensiblement dans tout phénomène d'équilibre où seul compte pratiquement le système prédominant (théorie statistique de la fusion par exemple).



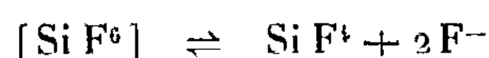
v_x = nombre de particules étrangères au solvant

b. La non-solvatation est révélée par la coupure complète de l'ensemble des ions Si^{++++} et Br^- constatée expérimentalement par l'observation d'une coupure totale du mélange $[SiF^6]^{=}K_2 + BrK$ dans l'iodure de potassium.

2. Étude du liquide pur de fusion donné par $[F^6Si]^{=}K_2$. — D'après le principe émis par l'un de nous (²) toute particule donnée par une substance dissoute dans un solvant de référence, c'est-à-dire parfaitement connu, ne donnant aucun composé défini avec elle, existe de même dans cette substance lorsqu'elle est non plus dissoute mais fondue à l'état pur, et lorsque le solvant de référence fond à une température au plus égale à celle de la substance en étude.

(Or, BrK fond à 1 008°K, $[SiF^6]^{=}K_2$ fond à 1 153°K environ).

On peut penser que le regroupement rapide en molécules, précédemment révélé en solution par la chute de la courbe cryométrique aux hautes dilutions, indique que l'équilibre



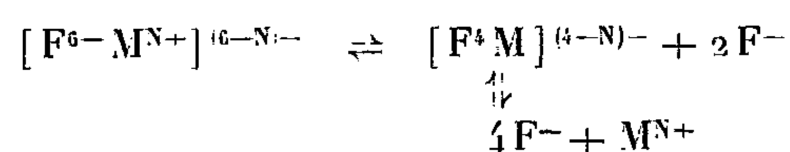
$$[\mathrm{Si\,F^6}] \rightleftharpoons \mathrm{Si\,F^4} + 2\,\mathrm{F^-}$$

est encore ici prédominant et qu'ainsi, s'il existe certainement dans le liquide pur de fusion des ions silicium libres, ils ne peuvent être qu'en faible quantité.

Ainsi donc, de nos anciennes recherches sur les fluotitanates, fluozirconates ([3]), de cette étude sur le fluosilicate et des résultats issus de l'analyse des diagrammes thermiques de Grotjheim ([4]) et Rolin ([5]) pour la cryolithe, nous pouvons penser que, soit dissous, soit fondu, un ion fluométallique complexe à atome central hexacoordonné se coupe à la liquéfaction de telle sorte que se révèle un ensemble plus stable, chargé ou non chargé, où l'atome central se trouve entouré d'un octet d'électrons. Cet ensemble en milieu liquide se trouve en présence d'une faible quantité de ses ions ultimes.

Nous avons là un exemple de dégradation de fusion qui peut sans doute être mis en parallèle du point de vue du mécanisme électronique avec la dégradation thermique de certains organométalliques.

Nous avons dans notre cas le schéma



$$[\mathrm{F^6{-}M^{N+}}]^{(6-N)-} \rightleftharpoons [\mathrm{F^4M}]^{(4-N)-} + 2\,\mathrm{F^-}$$
$$\rightleftharpoons 4\,\mathrm{F^-} + \mathrm{M^{N+}}$$

Notons, en terminant, ce fait capital, que l'investigation cryométrique dont nous venons de rappeler le principe est l'une des plus satisfaisantes dans la détection de faibles traces d'ions émises par un milieu polyionique plus complexe, fortement prédominant.

Ce dernier intervenant pratiquement seul pour conférer au système ses propriétés statiques globales, l'existence de ces traces peut être ainsi difficile à détecter. Elle ne peut l'être que dans tout phénomène évolutif qui leur est caractéristique ou par la numération précédente à très haute dilution.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) DODERO, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 799; *Bull. Soc. Chim.*, 6, 1939, p. 209.

(2) G. PETIT, *Bull. Soc. Chim.*, n° 1, 1956.

(3) G. PETIT et Mlle CH. BOURLANGE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 457.

(4) GROTJHEIM, *Contribution to the theorie of Aluminium Electrolysis*, Trondjheim, 1956.

(5) ROLIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 671.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la réalisation d'un générateur de haute tension à courant de particules électrisées sous pression interne de* 10 kg/cm². Note (*) de M. **Nguyen-Trinh-Dzoanh**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. *Position du problème.* — Soit un générateur de haute tension à courant d'aérosol électrisé, fonctionnant sous pression atmosphérique. Nous avons déjà signalé à plusieurs reprises que pour une teneur croissante en particules, le débit électrique I du générateur croît d'abord, passe par un maximum, puis décroît rapidement. Cette décroissance coïncide avec la naissance de décharges disruptives du diélectrique gazeux à la sortie de l'ioniseur, décharges dues à la valeur trop élevée du champ électrique $\vec{E}_0$ dans cette région. Si le tube où circulent les charges est transparent, on le voit s'illuminer particulièrement à la base. Le champ $\vec{E}_0$, considéré comme pratiquement créé par la colonne des particules électrisées dans le tube, est plus élevé au centre que sur le bord; aussi est-il normal comme on a pu le constater que la contre-ionisation due aux bords de l'ioniseur se manifeste au centre de celui-ci.

Le calcul ([1]) montre que

$$|E_0| = Km_0 |E_i|, \tag{1}$$

K est une constante dépendant de la nature des particules diélectriques (rayon moyen, masse spécifique, pouvoir inducteur, etc.) et du rayon R du tube;

m_0 est la teneur en particules exprimée en grammes par centimètre cube;

$\vec{E}_i$ est le champ dans l'ioniseur.

En pratique, $|E_0|$ est de l'ordre de $20 |E_i|$.

Ainsi pour accroître la limite supérieure du courant débité I, la solution la plus simple et la plus efficace est d'augmenter la pression du gaz à l'intérieur de la machine. En multipliant la pression interne P par un nombre g quelconque, on multipliera en effet sensiblement par g le champ de disrupture qui limite jusqu'à présent le courant I. De ce fait, le champ $\vec{E}_0$ peut être poussé jusqu'à $g\vec{E}_0$, sans provoquer plus de décharges nuisibles qu'à la pression atmosphérique. Il en est d'ailleurs de même en tout point intérieur au générateur. Puisque les particules emportent toujours chacune la charge pE_ia^2 (a, rayon moyen des particules; p, constante voisine de 3), on peut alors avec la même vitesse u du courant gazeux, faire croître la teneur limite de m_0 à gm_0 pour obtenir un courant I, g fois plus intense.

D'autre part, pour une *géométrie extérieure convenable*, on multiplie aussi par g, la tension U du collecteur avant claquage interne; donc au total par g^2 la puissance du générateur. Le rendement électromécanique est

multiplié par g seulement. Ajoutons que la condition nécessaire [2] pour que des particules entraînées par un courant gazeux (vitesse $\simeq$ 50 m/s)

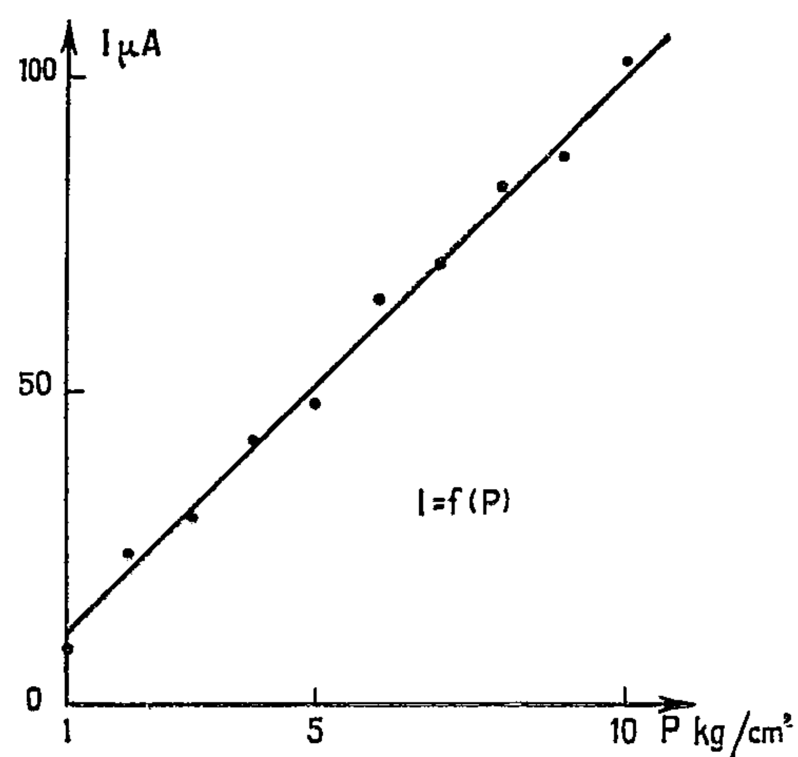


Fig. 1.

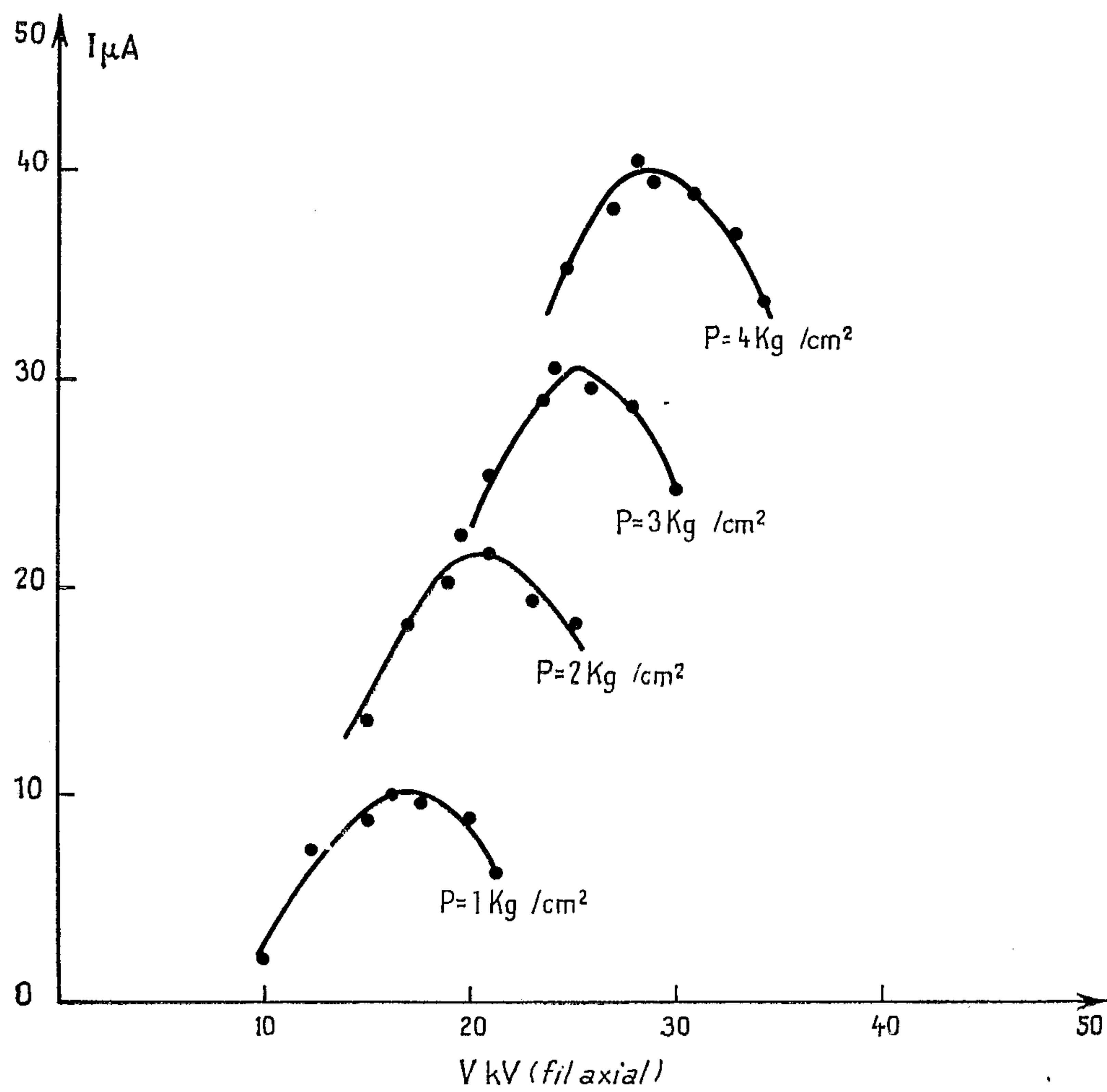


Fig. 2.

puissent vaincre la barrière de potentiel du collecteur, reste largement satisfaite.

2. *Résultats.* — Après des études préliminaires, dont les résultats obtenus ont été encourageants [3], nous avons construit alors au Laboratoire de haute tension du C. N. R. S. « un générateur de haute tension à courant de particules électrisées sous pression interne de 10 kg/cm² ». Les détails de réalisation seront décrits ailleurs. Les résultats obtenus par ce générateur sont excellents. Ils ont même dépassé nos espérances. Nos prévisions théoriques sont ainsi parfaitement vérifiées.

Pour toute tension donnée du collecteur, le débit électrique I est effectivement proportionnel à la pression du gaz dans l'enceinte de la machine et devient ainsi sensiblement 10 fois plus grand à 10 kg/cm² qu'à la pression atmosphérique (*fig.* 1).

Le champ $\vec{E}_0$ dû à la colonne des particules chargées est essentiellement le facteur dominant qui commande les décharges nuisibles à la sortie de l'ioniseur. C'est bien lui qui freine tout accroissement du débit électrique I.

Les courbes (*fig.* 2) représentant la variation de I en fonction de la tension appliquée V, au fil axial de l'ioniseur, ont bien justifié ce fait.

Pour chaque pression P et chaque teneur m_0 données, correspond une tension critique V_c appliquée au fil axial de l'ioniseur $\left(\text{d'où } \vec{E}_i \text{ critique}\right)$ pour laquelle le générateur donne un courant I maximal. Aussitôt que V_c $\left(\text{d'où } \vec{E}_i \text{ critique}\right)$ est dépassé, en vertu des relations (1), le champ $\vec{E}_0$ franchit alors la limite de fonctionnement correspondante. Le courant débité I décroît immédiatement. Cette perte est due, sans aucun doute, aux décharges nuisibles constatées et signalées.

Il est à noter aussi que la composition du gaz dans le circuit a été convenablement choisie. Il existe en effet une proportion optimale voisine de 10 % d'oxygène contre 90 % d'azote pour laquelle la performance de la machine est bien meilleure à toute pression.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) NGUYEN-TRINH-DZOANH, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1833.

(2) M. PAUTHENIER, *Colloque international d'Électrostatique*, Grenoble, 1960 (à paraître).

(3) NGUYEN-TRINH-DZOANH, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1477; 247, 1958, p. 1833; 250, 1960, p. 1001 et 1811.

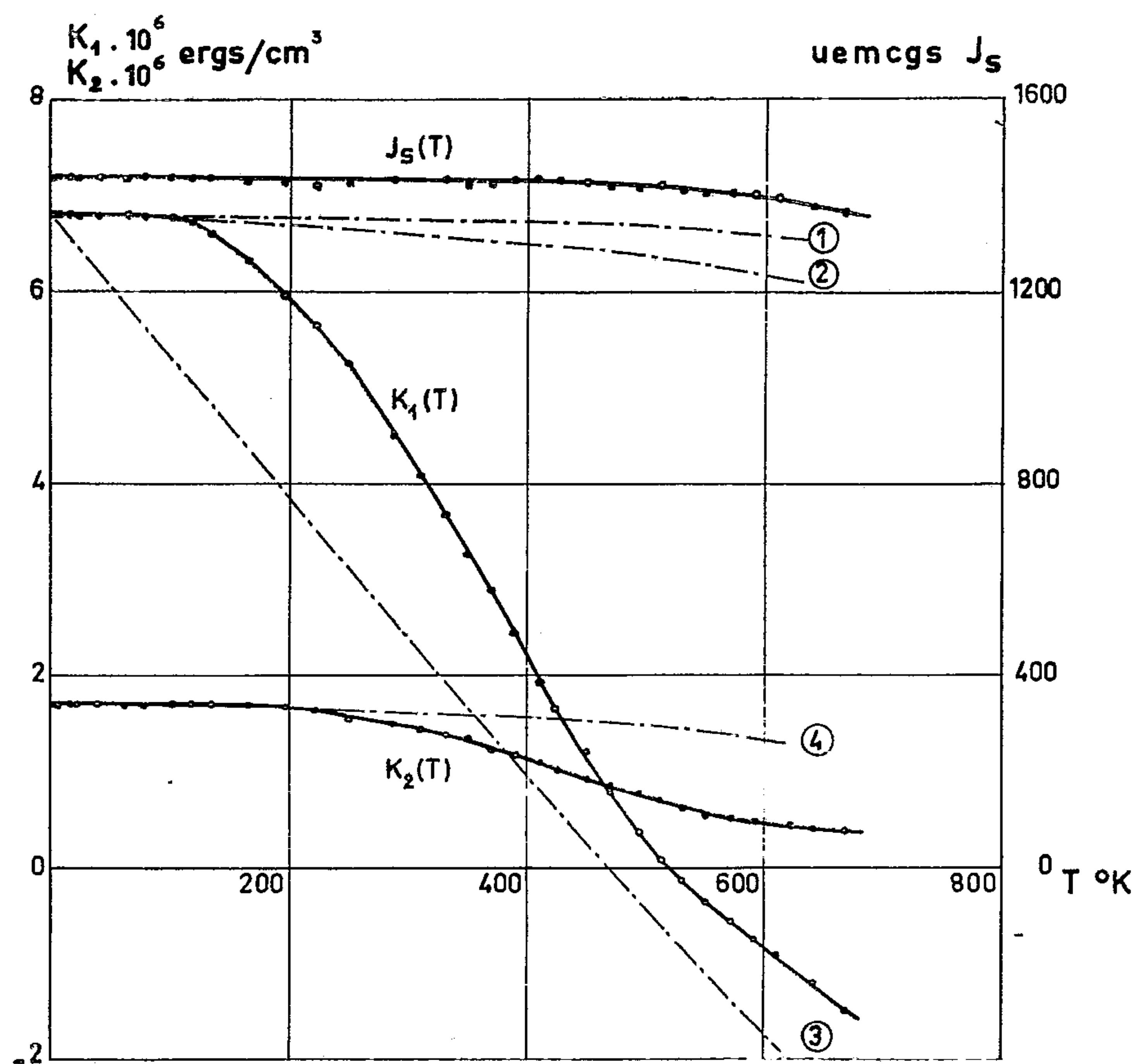
MAGNÉTISME. — *Variations thermiques des constantes d'anisotropie et de l'aimantation spontanée du cobalt dans la phase hexagonale.* Note (*) de MM. **Yves Barnier**, **René Pauthenet** et **Guy Rimet**, transmise par M. Louis Néel.

La variation isotherme de l'aimantation suivant le champ, lorsque celui-ci est perpendiculaire à l'axe de facile aimantation, a permis de déterminer les valeurs des deux constantes d'anisotropie K_1 et K_2 et de l'aimantation spontanée du cobalt dans la phase hexagonale. On compare les variations thermiques de K_1 et K_2 aux théories proposées.

Les constantes d'anisotropie des substances ferromagnétiques ne sont, en général, pas très bien connues aux basses températures; les travaux antérieurs sur le cobalt [(1) à (4)] ne donnent aucune valeur à des températures inférieures à 77°K; une seule mesure a été faite entre 77°K et l'ambiante; de plus, les déterminations sont obtenues à partir des variations de l'aimantation avec le champ tracées jusqu'à des champs bien inférieurs à ceux nécessaires pour atteindre la saturation du matériau. En raison de l'intérêt présenté par le problème théorique de la variation thermique des constantes d'anisotropie [(5) à (12)], nous avons entrepris la détermination des deux constantes relatives au cobalt, dans la phase hexagonale, depuis 2,4 jusqu'à 668°K.

Pour ceci, nous avons opéré sur un cristal de cobalt (13) taillé en forme de sphère d'environ 4 mm de diamètre. Nous appliquons la méthode de W. Sucksmith et J. E. Thompson (4); on représente l'énergie d'anisotropie par une expression de la forme $K_1 \sin^2 \theta + K^2 \sin^4 \theta$, dans laquelle θ désigne l'angle de l'aimantation spontanée J_s avec l'axe c; on néglige l'anisotropie dans le plan de base; on applique un champ magnétique extérieur H_e perpendiculaire à l'axe de facile aimantation et mesure la variation de l'aimantation J suivant le champ H_e. Si l'on trace la variation de H_e/J en fonction de J^2, on montre que la courbe correspondante est une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à $(4\pi/3) + (2K_1/J_s^2)$, ($4\pi/3$ représente le coefficient de champ démagnétisant de la sphère), et la pente est donnée par $(4K_2/J_s^4)$. Dans le cobalt, par suite du passage de la direction de facile aimantation de l'axe c au plan de base lorsque la température croît, le champ H_e doit être appliqué perpendiculairement à l'axe c aux températures inférieures à 500°K environ, suivant l'axe c aux températures supérieures à 600°K environ; dans l'intervalle compris entre 500 et 600°K, pour lequel nous préciserons dans une Note ultérieure le processus d'aimantation, le champ H_e peut être appliqué suivant l'une ou l'autre des deux directions ci-dessus. Les courbes de variations isothermes (J, H_e) montrent que des champs de l'ordre de 20 000 Oe sont nécessaires aux basses températures pour atteindre la saturation; pour des champs supérieurs, à la

précision des expériences, l'aimantation est constante et égale à l'aimantation spontanée J_s. On a tracé sur la figure la courbe (J_s, T); aux températures inférieures à 200° K, les variations de J_s sont du même ordre de grandeur que les erreurs possibles, de l'ordre de 0,5 %. On détermine la valeur de l'aimantation à saturation absolue $J_0 = 1442$ u. é. m./cm³, soit 1,72 magnétons de Bohr par atome de cobalt, en bon accord avec les valeurs $J_0 = 1442$ ([14]) et 1445 ([15]) déterminées antérieurement par des extra-



polations de courbes (J_s, T) tracées à partir de 77° K. Les déterminations de K_1 et K_2 sont faites pour la plupart avec des erreurs respectives de 2 et 6 %; l'erreur est évidemment plus grande lorsque K_1 est voisin de zéro. On a représenté sur la figure les variations thermiques (K_1, T) et (K_2, T); on retrouve le changement de signe de K_1 à 516° K; au-dessous de 100° K, l'approche à la saturation est très lente; on détermine les valeurs au zéro absolu $K_1(0) = 6{,}8.10^6$ ergs/cm³ et $K_2(0) = 1{,}7.10^6$ ergs/cm³, soit le quart de K_1 (o). On a tracé (*figure*) les courbes théoriques proposées par divers auteurs; la courbe 1 représente la relation

$$K_1(T) = \left[K_1(o) + \frac{8}{7}K_2(o)\right]\left(\frac{J_s}{J_0}\right)^3 - \frac{8}{7}K_2(o)\left(\frac{J_s}{J_0}\right)^{10}$$

proposée par C. Zener [7]; la courbe 2 représente

$$K_1(T) = K_1(o)\left(1 - 3\frac{J_0 - J_s}{J_0}\right)$$

établie par E. A. Turov et A. I. Mitsek [10]; la courbe 3 représente

$$K_1(T) = K_1(o)\left(1 - 3\frac{T}{Tc}\right)\left(\frac{J_s}{J_0}\right)^3$$

de W. J. Carr [9], dans laquelle T_c désigne le point de Curie ferromagnétique du cobalt; enfin, la courbe 4 représente

$$K_2(T) = K_2(o)\left(\frac{J_s}{J_0}\right)^{10} \quad (^5), (^7), (^{10}), (^{11}).$$

On remarquera qu'avec le cobalt, l'accord entre la théorie et l'expérience est loin d'être aussi bon qu'avec le fer [7].

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) S. Kaya, *Tôhoku Sc. Rep.*, 17, 1928, p. 1157.
(2) K. Honda et M. Masumoto, *Tôhoku Sc. Rep.*, 20, 1931, p. 322.
(3) R. M. Bozorth, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 311.
(4) W. Sucksmith et J. E. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 225, 1954, p. 362.
(5) Akulov, *Z. Phys.*, 100, 1936, p. 197.
(6) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 1178.
(7) C. Zener, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 1335.
(8) R. Brenner, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1539.
(9) F. Keffer, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1692.
(10) W. J. Carr, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1158.
(11) W. J. Carr, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1971.
(12) E. A. Turov et A. I. Mitsek, *J. E. T. P.*, 37, 1959, p. 1127.
(13) Ce cristal nous a été fourni par W. Sucksmith.
(14) P. Weiss et R. Forrer, *Ann. Phys.*, 12, 1929, p. 279.
(15) W. Sucksmith, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 431.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur divers potentiels scalaires et champs magnétiques et électriques et sur l'induction magnétique dans le plan de symétrie d'un entrefer constant.* Note (*) de M. **Maurice Cotte**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Considérons un courant linéaire fermé d'intensité I, ayant la forme d'une ellipse C. Le potentiel scalaire magnétique V^* de ce courant a pour expression au point P :

$$V^* = \frac{I\Omega}{4\pi},$$

Ω étant l'angle solide sous lequel on voit de P le feuillet qui s'appuie sur C. Or le cône de sommet P, de base C admet des sections circulaires qu'on détermine par un calcul algébrique, classique en Géométrie analytique. D'autre part, l'angle Ω sous lequel on voit un cercle est calculable, ainsi que l'a montré M. É. Durand [1] à l'aide d'intégrales elliptiques complètes de première et de troisième espèce. Nous savons donc calculer V^*.

2. On calculerait de la même façon le potentiel scalaire magnétique d'un courant linéaire ayant la forme d'une parabole, ou de deux courants linéaires parcourant avec un sens convenable les deux branches d'une même hyperbole.

3. Considérons maintenant une répartition de charges électriques de densité superficielle σ uniforme sur un disque de contour elliptique C. La composante du champ électrique sur la direction normale au disque

$$E_z = \frac{\sigma}{4\pi\varepsilon_0}\Omega$$

s'obtiendra de la même façon qu'au paragraphe 1.

La composante E'_z du champ créé par une densité de charge uniforme σ répartie sur un plan percé d'une ouverture elliptique C s'en déduit immédiatement puisque

$$E_z + E'_z = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0}.$$

4. Le potentiel scalaire V créé au point P (x, y, z) par une distribution de charges de densité uniforme σ occupant l'intérieur d'une ellipse C du plan $z = 0$ peut être calculé par une formule de Durand [2]. Si M (ξ, η) est le point courant de C et r la distance MP, on a

$$V = \frac{\sigma}{4\pi\varepsilon_0}\left[-z\Omega + \oint_C\left(\frac{\eta - y}{r}\,d\xi - \frac{\xi - x}{r}\,d\eta\right)\right].$$

En posant $\xi = a\cos\theta$, $\eta = b\sin\theta$, puis $t = \operatorname{tg}(\theta/2)$, l'intégrale ci-dessus peut être ramenée à des intégrales elliptiques complètes [3]. Il en est donc de même de V.

5. Étudions un problème d'intérêt plus général.

Soit un aimant présentant un entrefer limité aux plans $z = \mp h$; nous supposons que la densité de magnétisme a une valeur constante $\pm \sigma$ dans ces plans sur les faces polaires, et qu'elle est nulle partout ailleurs. Nous supposons que les contours C_2 et C_1 de ces faces polaires se projettent dans le plan $z = 0$ sur la même courbe fermée C.

Soit Ω l'angle solide sous lequel on voit d'un point P du plan $z = 0$ la courbe C_1 (détermination positive et inférieure à 2π).

L'induction en P $(x, y, 0)$ a pour valeur

(1) $$B_x = B_y = 0, \qquad B_z = \frac{\mu_0 \sigma \Omega}{2\pi}.$$

La formule de Durand [1] donne, même si C n'est pas une conique

(2) $$\Omega = \oint_C \frac{(\xi - x)\,d\eta - (\eta - y)\,d\xi}{r^2 + rh},$$

avec

(3) $$r^2 = (\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + h^2.$$

Dans ces formules, ξ, η, 0 sont les coordonnées du point courant de C.

Nous voulons montrer que les dérivées de B_z par rapport à x, y dans le plan $z = 0$ ont des expressions très simples.

Quand une translation $\overrightarrow{\delta u}$ de composantes δx, δy, 0 amène P en P′, l'angle solide Ω varie de $\delta\Omega$. La translation opposée $-\overrightarrow{\delta u}$ amène C_1 en C'_1 et $\delta\Omega$ est justement l'angle solide sous lequel on voit de P l'aire comprise entre C_1 et C'_1. Prenons sur C_1 un sens de parcours positif tel que la normale associée ait la direction des z positifs et soit $\overrightarrow{ds}$ l'élément d'arc de C_1. Il vient

$$\delta\Omega = \oint_{C_1} \frac{\left[-\overrightarrow{\delta u} \wedge \overrightarrow{ds}\right] h}{r^3} = h \oint_C \frac{d\xi\,\delta y - d\eta\,\delta\xi}{[(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + h^2]^{\frac{3}{2}}}.$$

On en déduit

(4) $$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial B_z}{\partial x} &= \frac{\mu_0 \sigma h}{2\pi} J, &\quad \text{avec} \quad J &= \oint_C -\frac{d\eta}{r^3}, \\ \frac{\partial B_z}{\partial y} &= \mu_0 \sigma \frac{h}{2\pi} K, &\quad \text{avec} \quad K &= \oint_C \frac{d\xi}{r^3}. \end{aligned}\right.$$

Par dérivation de J et K sous le signe d'intégration, il vient

(5) $$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial^2 B_z}{\partial x^2} &= \frac{3\mu_0 \sigma h}{2\pi} \oint_C \frac{(x-\xi)\,d\eta}{r^5}, \\ \frac{\partial^2 B_z}{\partial x\,\partial y} &= \frac{3\mu_0 \sigma h}{2\pi} \oint_C \frac{(y-\eta)\,d\eta}{r^5} = -\frac{3\mu_0 \sigma h}{2\pi} \oint_C \frac{(x-\xi)\,d\xi}{r^5}, \\ \frac{\partial^2 B_z}{\partial y^2} &= -\frac{3\mu_0 \sigma h}{2\pi} \oint_C \frac{(y-\eta)\,d\xi}{r^5}. \end{aligned}\right.$$

Dans les changements de coordonnées cartésiennes qui conservent le plan des xy, ainsi que l'orientation du trièdre de coordonnées, B_z est un scalaire, $\partial B_z/\partial x$, $\partial B_z/\partial y$ se transforment comme les composantes d'un vecteur du plan des xy, $\partial^2 B_z/\partial x^2$, $\partial^2 B_z/\partial x\, \partial y$, $\partial^2 B_z/\partial y^2$ comme celles d'un tenseur symétrique.

Si P est sur C, Px normal à C, et h petit devant le rayon de courbure en P, l'intégrale J, qui est de l'ordre de grandeur de $2/h^2$ dépend surtout de la partie de C voisine de P; l'intégrale K est plus petite et toute la courbe intervient effectivement dans son calcul. Le rapport K/J calculé en un point P de C est égal à la tangente de l'angle que la courbe $B_z = \text{Cte}$ passant en ce point forme avec C. Cet angle, nul si la normale Px est axe de symétrie pour C, peut, dans le cas contraire, dépasser un degré pour des aimants de forme favorable. D'autre part,

$$\frac{2\pi}{h\sqrt{J^2+K^2}} \simeq \pi h$$

est une estimation de la largeur du champ de fuites.

L'intérêt des formules (1) à (5) est qu'une intégration mécanique, portant sur des intégrales très simples, fournit facilement les données nécessaires et suffisantes pour l'étude de l'optique de Gauss et des aberrations du second ordre [4] d'un faisceau de trajectoires d'électrons ou d'ions se propageant dans l'entrefer au voisinage du plan $z = 0$.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) É. Durand, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 78; M. Cotte et R. Durier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2479.

(2) É. Durand, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 887.

(3) P. F. Byrd et M. D. Friedman, *Handbook of elliptic Integrals for Engineers and Physicists, Die Grundlehren der mathematische Wissenschaften in Einzeldarstellungen*, 67, Springer, 1954 (formule 519.01, p. 242).

(4) M. Cotte, *Ann. Phys.*, 10, 1938, p. 333.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur une explication possible de l'effet Branly.* Note (*) de MM. **Robert Gabillard** et **Ladislas Raczy**, présentée par M. Armand de Gramont.

Malgré de nombreuses tentatives, le fonctionnement du tube à limailles de Branly n'avait encore jamais été expliqué de manière satisfaisante. Les auteurs de cette Note proposent une théorie originale faisant intervenir l'électrostatique classique et les forces d'attraction moléculaires entre solides macroscopiques. Des expériences simples qui confirment cette théorie sont décrites.

En 1890, Édouard Branly découvrit (1) la propriété que possèdent les limailles métalliques de voir leur résistance considérablement réduite lorsqu'une étincelle électrique est produite à quelque distance. Cette découverte devait provoquer la naissance de la télégraphie sans fil.

A notre connaissance, aucune explication satisfaisante du fonctionnement du tube à limaille de Branly n'a encore été donnée malgré de nombreuses tentatives [(2) à (4)] et les hypothèses de Lodge et de Blanc, qui se rapprochent le plus de notre interprétation, n'étaient étayées par aucun fait expérimental.

Le fonctionnement d'un tube de Branly est très différent de celui d'un redresseur (détecteur à galène, diode à cristal, etc.). Une onde électromagnétique fait passer sa résistance d'une valeur élevée à une valeur très faible, mais la résistance est linéaire dans les deux états et ne dépend pas du sens du courant qui traverse le tube. La résistance ne retrouve pas sa valeur initiale après le passage de l'onde; il faut pour cela l'action d'un choc mécanique. Enfin l'effet ne fait intervenir ni le contact de métaux différents, ni la présence d'oxydes à la surface des grains. On peut, en effet, réaliser un tube de Branly avec de la poudre d'or comprimée entre deux plateaux d'or.

Tant par curiosité scientifique que pour honorer la mémoire de Branly, nous avons réalisé une série d'expériences qui nous a conduit à l'explication suivante de l'effet Branly.

Le champ électrique de l'onde, créé par l'étincelle, établit, entre les grains de limaille, un champ électrostatique très inhomogène puisque ses lignes de force doivent aboutir sur chaque grain normalement à sa surface. Ce champ provoque, par influence, l'apparition dans chaque grain, d'un moment électrique dipolaire et, par suite, d'une force égale au produit du moment dipolaire par le gradient du champ. Cette force ne change pas de sens lorsque le sens du champ s'inverse car le moment dipolaire induit change alors de signe. L'effet d'un champ alternatif de haute fréquence est donc le même que celui d'un champ continu; il consiste en une force dirigée vers les régions de plus forte inhomogénie du champ. *Ceci revient à dire que les grains de limaille s'attirent entre eux par leurs pointes.*

Un calcul, dont nous expliciterons le détail dans une autre publication, montre qu'avec les champs électriques induits par les émetteurs à étincelles auxquels étaient sensibles les récepteurs à tube de Branly, la force induite entre les grains est suffisante pour provoquer de petits déplacements de ceux-ci.

Il faut alors admettre que ces déplacements sont suffisants pour rapprocher les parties anguleuses de deux grains adjacents jusqu'à une distance assez petite pour que les forces d'attraction moléculaires puissent agir [8]. Sous l'action de ces forces, les grains se colleraient entre eux et constitueraient des fils métalliques unissant directement les deux plateaux du tube. On comprend alors la diminution de la résistance, la conservation de sa linéarité et le fait qu'un choc en rompant les fils, rétablisse la valeur initiale élevée de la résistance du tube.

Nous avons réalisé deux expériences qui démontrent notre hypothèse de manière spectaculaire.

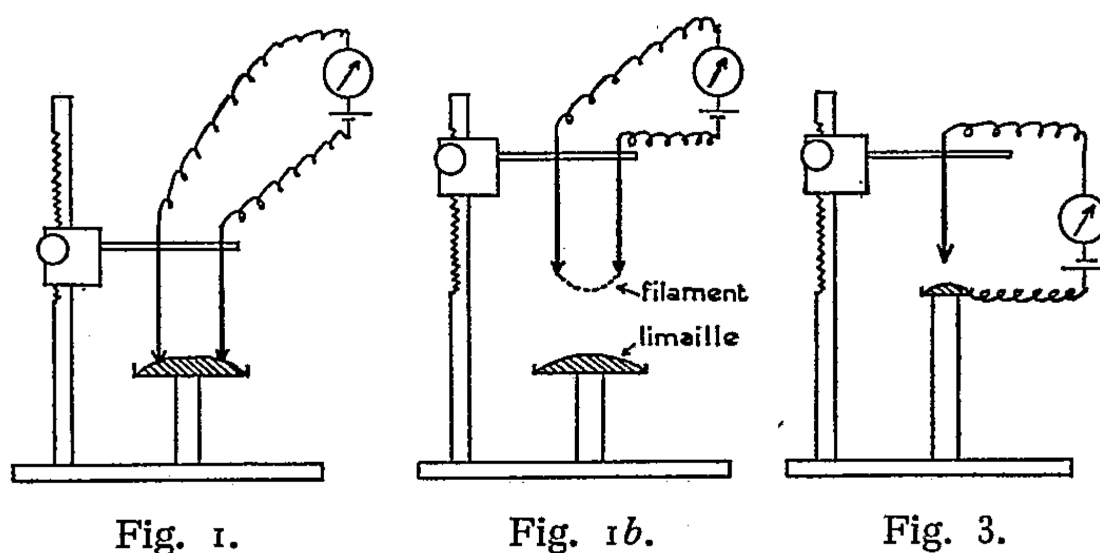


Fig. 1. Fig. 1*b*. Fig. 3.

La première expérience est représentée sur la figure 1.

Deux fils espacés de quelques centimètres plongent dans un petit tas de limaille placé sur un support isolant. Par ces fils, se ferme le circuit d'une pile et d'un milliampèremètre. On constate qu'il ne passe d'abord qu'un courant négligeable ($I_0 < 1\,\mu A$); mais si l'on a fait jaillir l'étincelle d'une bobine de Ruhmkorff placée à quelque distance, le courant augmente considérablement exactement comme avec un tube classique de Branly. Ce résultat obtenu, on soulève doucement les deux fils au-dessus du tas de limaille. *On constate alors que le courant continue à passer par l'intermédiaire d'un filament formé de grains de limaille collés bout à bout* et unissant les deux fils (*fig.* 1 *b*). La figure 2 est une photographie de ce filament prise au microscope avec un agrandissement de 500 fois.

La seconde expérience démontre l'attraction des grains de limaille par un champ électromagnétique inhomogène (*fig.* 3).

Une pointe effilée est placée au-dessus d'un tas de limaille *sans contact* avec les grains. On regarde la pointe avec un microscope. Lorsqu'on fait jaillir une étincelle à quelque distance on voit des grains de limaille se

précipiter vers la pointe et venir former un filament établissant un contact électrique entre la pointe et la limaille. Ce filament demeure après l'arrêt des étincelles. La figure 4 montre ce filament avec un grossissement de 20 fois environ. Un film cinématographique de cet effet a été réalisé.

Enfin, nous avons vérifié que la cohésion des grains se produit également lorsqu'on établit simplement un champ électrique continu entre les deux fils qui plongent dans la limaille ou entre la pointe et la limaille. La cohésion se produit dès que le champ électrique dépasse un certain seuil.

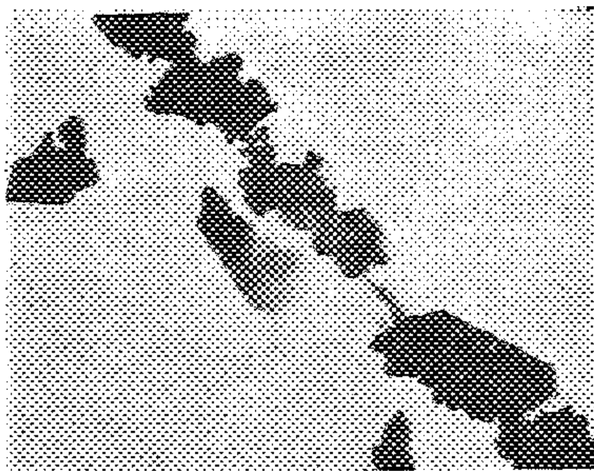


Fig. 2.

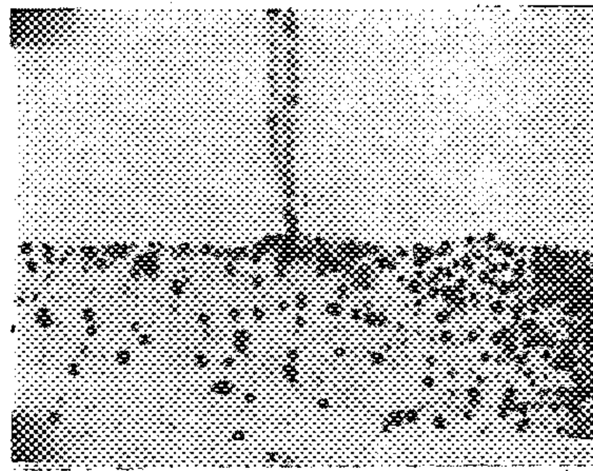


Fig. 4.

Conclusion. — Nous pensons avoir mis en évidence le phénomène physique qui est à la base de l'effet Branly. Il faut remarquer que Branly lui-même pensait que cet effet était une propriété du diélectrique (²) placé entre les grains. Il n'est pas impossible que le phénomène réel soit plus complexe et que notre théorie n'en explique d'une partie.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(¹) BRANLY, *Comptes rendus*, 111, 1890, p. 785.

(²) BRANLY, *Ann. Chim. Phys.*, 1904.

(³) LODGE, Société de Physique de Londres, 21 janvier 1898.

(⁴) BROCA, *Revue des Sciences*, 15 juillet 1899.

(⁵) DERJAGUIN, ABRIKOSSOVA et LIFSHITZ, *Direct Measurement of molecular attractions between solids separated by a narrow gap.* (*Quart. Rev.*, 10, n° 3, 1956).

(⁶) LONDON, *Trans. Faraday Soc.*, 33, part. I, janvier 1937.

(⁷) CASIMIR, *Phys. Rev.*, 73, February 15, 1948.

(⁸) L'attraction moléculaire entre deux solides macroscopiques a récemment été mesurée par deux chercheurs russes (⁵). Ils ont trouvé une loi en r^{-4} conforme aux prédictions de Lifshitz (⁵). Ces forces sont donc de bien plus grande portée que celles en r^{-7} et en r^{-8} qui avaient été calculées respectivement par London (⁶) et Casimir (⁷) pour l'attraction entre deux molécules isolées. Ce fait vient à l'aide de notre interprétation de l'effet Branly.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude des réactions produites par un faisceau d'ions moléculaires hydrogène traversant des gaz d'hydrogène et d'hélium neutres.* Note (*) de M. **Joseph Guidini**, présentée par M. Francis Perrin.

Les sections efficaces de dissociation, de dissociation plus ionisation et d'échange de charge d'un faisceau d'ions moléculaires H_2^+ traversant différents gaz ont été mesurées par deux méthodes. La première sélectionne les particules en coïncidence. La deuxième sélectionne les particules suivant leur énergie. L'accord entre les deux méthodes a été vérifié à 2 % près.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons indiqué les réactions produites par le passage d'un faisceau d'ions hydrogène moléculaire dans un gaz neutre et nous avons défini les grandeurs σ_1, σ_2, σ_3 et σ_4 que nous mesurons.

Dispositif expérimental (*fig.* 1). — Quelques perfectionnements ont été apportés à notre appareillage déjà décrit :

1° l'énergie du faisceau d'ions variable entre 20 et 300 keV a été stabilisée à 1/10 000ᵉ près;

2° un champ magnétique M_2 sélectionne les ions H_2^+ parmi les particules produites entre M_1 et M_2.

Rappelons qu'un faisceau de 10^{-15} A d'ions H_2^+ est obtenu au moyen d'un accélérateur, des champs magnétiques de séparation M_1, M_2 de la lentille défocalisante L et des diaphragmes D_1 à D_4.

Nous avons vérifié expérimentalement que la réponse des détecteurs P_1P_2 (cristal de CsI, Tl collé à l'araldite sur la face d'entrée d'un photomultiplicateur de type 53 AVP) est proportionnelle à l'énergie des particules reçues.

Cette proportionnalité nous permet de séparer σ_1 et σ_2 en sélectionnant les particules reçues sur P_2 suivant leur énergie ([2]). La séparation de σ_1 et σ_2 peut aussi se faire par une méthode de coïncidence ([1]) : les particules H_0^1 et H_1^+ de la première réaction arrivent en effet respectivement sur les détecteurs P_1 et P_2 avec un écart dans le temps inférieur à 10^{-8} s.

Méthode de mesure. — La méthode de mesure déjà décrite ([1]) est complétée grâce au dispositif suivant (*fig.* 1) :

1° Deux échelles de comptage sont associées à chaque détecteur. L'une d'elles a son seuil réglé pour compter les particules qui, arrivant par paire se comportent comme des particules d'énergie double; le seuil de l'autre échelle réglé pour éliminer le bruit de fond permet de compter toutes les particules.

2° Une échelle E_3 compte les particules arrivant en coïncidence sur les deux détecteurs.

Dans la méthode des coïncidences : les particules provenant des réactions 1, 2 et 3 + 4 sont comptées directement sur les échelles E_3, E_2, E_1 respectivement.

Parallèlement, dans la méthode de sélection d'amplitude, le nombre de particules provenant de la première réaction est déterminé en effectuant la différence de comptage entre les échelles E'_1 et E_1. On obtiendrait le même résultat en effectuant la différence de comptage entre les échelles E'_2 et E_2. Les particules provenant des autres réactions sont comptées comme dans la méthode des coïncidences.

Les deux méthodes ont donné les mêmes résultats à 2 % près, cette différence est due principalement :

1° au temps mort des échelles de comptage;

2° à la définition et aux fluctuations de la valeur des seuils.

Avec la mesure du nombre de H_2^+ restant qui est obtenu en amenant H_2^+ sur P_2 par réglage de M_3, nous avons six équations pour déterminer les valeurs de trois sections efficaces.

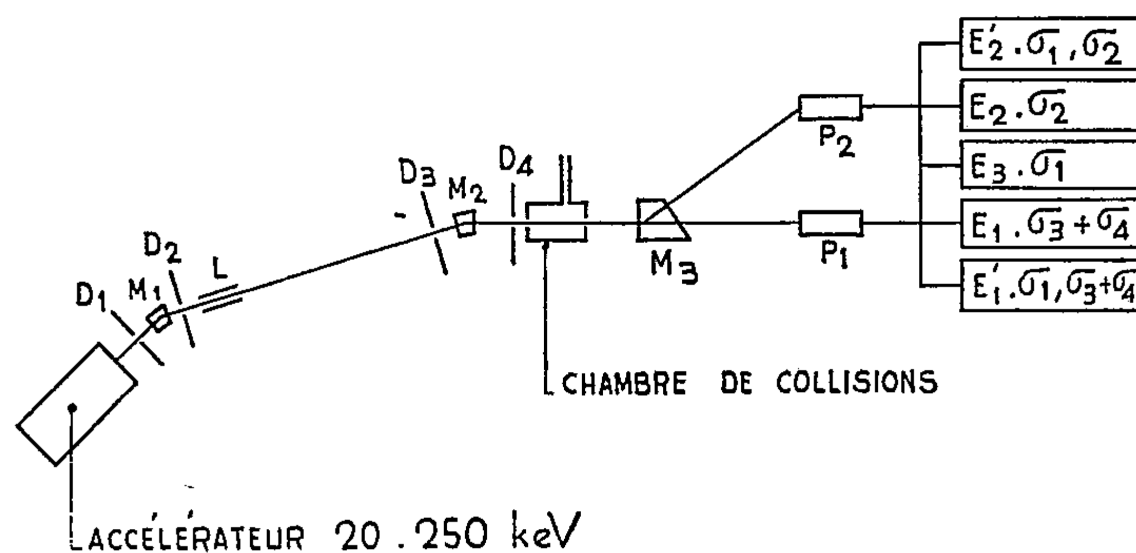


Schéma de principe.

Fig. 1.

Centrage des éléments. — Le centrage rigoureux des divers diaphragmes de la chambre de collisions et des détecteurs par rapport au faisceau a été obtenu de la manière suivante : le champ magnétique M_3 étant nul et une pression de 10^{-3} mm Hg environ établie dans la chambre de collisions, on reçoit la totalité du faisceau de particules sur le détecteur P_1. Si le spectre des énergies pris dans ces conditions présente une seule raie, on peut alors montrer que les conclusions suivantes sont vérifiées :

a. La chambre de collisions et le détecteur P_1 (par suite P_2) sont bien centrés par rapport au faisceau.

b. Les ouvertures des diaphragmes et le diamètre des détecteurs sont assez grands compte tenu de la diffusion des particules.

c. La variation d'énergie entre les particules H_1^+ et H_1^0 de la première réaction est négligeable, ces deux particules sont reçues en coïncidence sur P_1.

d. L'efficacité du détecteur pour les énergies considérées est 100 %.

Résultats. — En utilisant les deux méthodes décrites nous avons déterminé les valeurs de σ_1, σ_2 et $\sigma_3 + \sigma_4$ pour un faisceau d'ions H_2^+ d'énergie

comprise entre 100 et 250 keV traversant de l'hydrogène et de l'hélium neutres (*fig.* 2).

A chaque valeur de l'énergie, les mesures ont été faites pour plusieurs valeurs de la pression. Les courbes de la figure 2 donnent, en fonction de la pression, le logarithme du rapport du nombre total de particules entrant

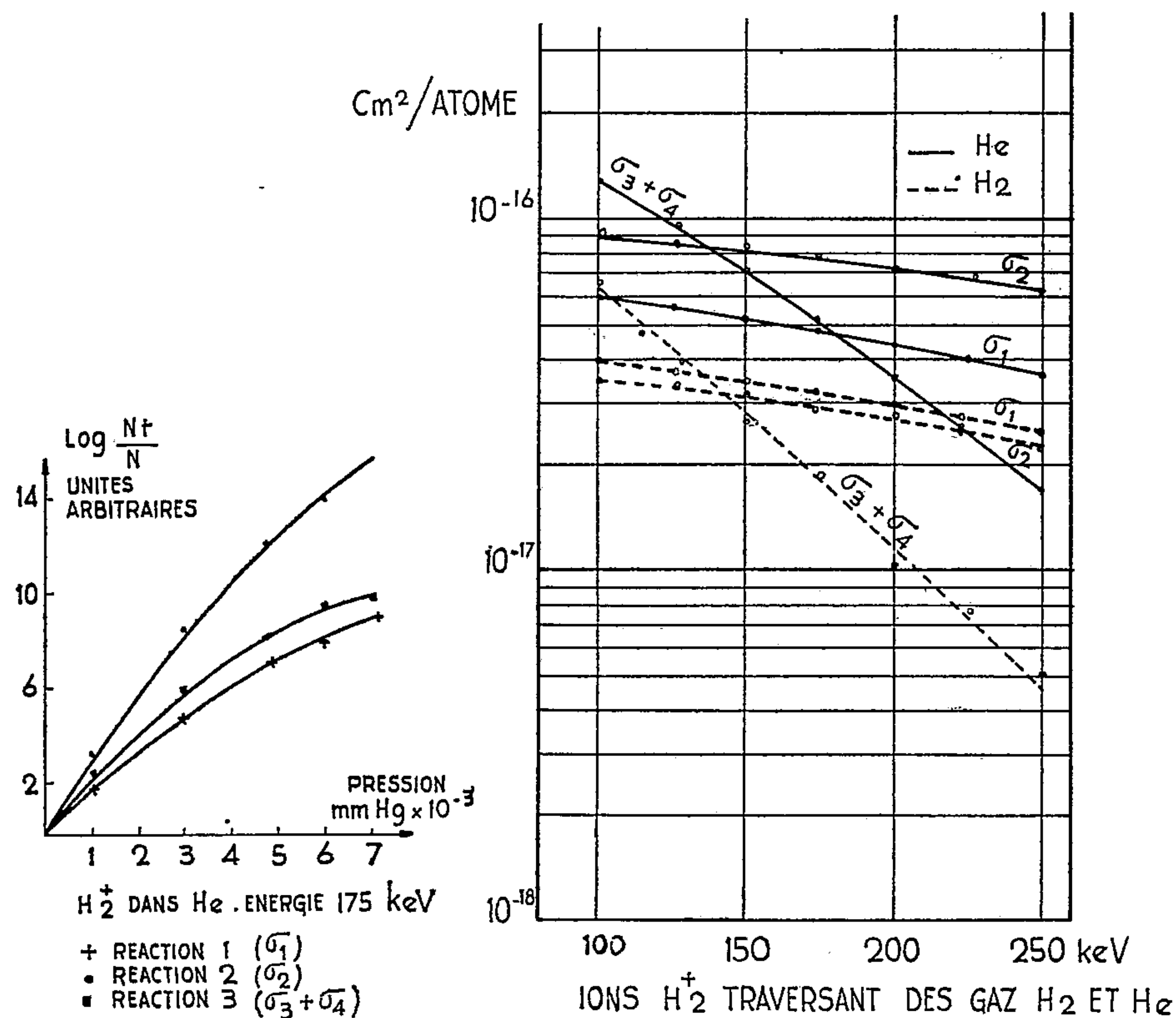


Fig. 2.

Fig. 3.

dans la chambre de collisions au nombre de particules produites dans la réaction envisagée. Aux fortes pressions les courbes s'incurvent à cause de la probabilité plus grande de chocs multiples.

Les valeurs des sections efficaces (*fig.* 3) sont déterminées en mesurant la tangente à l'origine des courbes correspondantes.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2496.

(2) SWEETMAN, *Phys. Rev. Letters*, 3, n° 9, 1959, p. 425.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Calcul de l'aberration d'ouverture des lentilles quadrupolaires électrostatiques.* Note (*) de M. **Albert Septier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous donnons les expressions du potentiel dans les différents cas d'excitation symétrique ou dissymétrique des électrodes, puis les équations permettant de calculer les trajectoires perturbées, et de déduire la valeur de l'aberration d'ouverture. Le calcul est effectué dans le cas d'un doublet en fonctionnement astigmatique. Les résultats sont en bon accord avec l'expérience.

1. *Expression du potentiel.* — *a.* Dans le cas d'une excitation symétrique (cas S) on applique $+\Phi_1$ sur une paire d'électrodes, $-\Phi_1$ sur l'autre; l'énergie des particules incidentes correspond à $+\Phi_0$. On appelle $k(z)$ la fonction caractéristique de la lentille ([1]), et β^2 le facteur $\beta^2 = (1/a^2)(\Phi_1/\Phi_0)$, où a est le rayon du cercle de gorge. Si l'on se rapporte à des axes Ox et Oy situés dans les plans de symétrie coupant les pôles, on obtient, en choisissant l'origine des potentiels sur la source des particules incidentes : $\Phi(x, y, z) = \Phi_0 + \Phi_q$,

$$\Phi(x, y, z) = \Phi_0\left[1 - \beta^2 k(z)(x^2 - y^2) + \beta^2 \frac{k''(z)}{12}(x^4 - y^4)\right]. \tag{1}$$

On néglige les termes d'ordre supérieur.

b. Si l'excitation est dissymétrique, c'est-à-dire $\Phi = 0$ sur une paire d'électrodes et $\Phi = +2\Phi_1$ (cas dissymétrique positif ou D. P.) ou $\Phi = -2\Phi_1$ (cas D. N.) sur l'autre, l'expression du potentiel contient des termes supplémentaires importants, les uns à symétrie de révolution, les autres à symétrie octopolaire. En première approximation, dans le cas D. P. (correspondant à une lentille accélératrice pour les particules incidentes) :

$$\Phi(x, y, z) - \Phi_0 = \left[-\frac{\Phi_1}{a^2}k(z)(x^2 - y^2) + \frac{\Phi_1}{a^2}\frac{k''(z)}{12}(x^4 - y^4)\right] \\ + \left[\Phi_1 k(z) - \Phi_1\frac{k''(z)}{4}(x^2 + y^2)\right] + \frac{\Phi_2}{a^4}k(z)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4 - a^4),$$

Φ_2 représente l'amplitude de la composante octopolaire. Une mesure effectuée à la cuve rhéographique nous en a donné une valeur approchée :

$$\frac{\Phi_2}{\Phi_1} = \lambda \simeq 0.3.10^{-2},$$

$$\Phi(x, y, z) = \Phi_0\left[1 - \beta^2 k(z)(x^2 - y^2 - a^2) - \beta^2 a^2 \frac{k''(z)}{4}(x^2 + y^2) \\ + \beta^2\frac{k''(z)}{12}(x^4 + y^4) + \lambda\frac{\beta^2}{a^2}k(z)(x^4 - 6x^2y^2 + y^4 - a^4)\right]. \tag{2}$$

Dans le cas D. N. il suffit de remplacer dans (2), $+a^2$ par $-a^2$ et $+\lambda$ par $-\lambda$. On obtient dans chaque cas l'expression des composantes E_x, E_y et E_z du champ électrique $\vec{E}$ en écrivant $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}\,\Phi$.

2. *Équations du mouvement au troisième ordre.* — En appliquant la relation algébrique

$$x'' = \frac{d^2x}{dz^2} = \left(\frac{d^2x}{dt^2} - \frac{dx}{dz}\frac{d^2z}{dt^2}\right)\left(\frac{dz}{dt}\right)^{-2},$$

on obtient, dans le plan $z\,Ox$:

(3) $$x'' = \frac{x'\mathrm{E}_z - \mathrm{E}_x}{2\Phi(x, y, z)}(1 + x'^2 + y'^2).$$

On développe cette expression en négligeant les termes d'ordre supérieur au troisième en x, y, x', y'. On pose

$$k(z) = k, \qquad \frac{dk}{dz} = k' \qquad \text{et} \qquad \frac{d^2k}{dz^2} = k''.$$

Cas S :

(4) $$x'' + \beta^2 kx = -\beta^2\left[kx(x'^2 + y'^2) - \frac{k'x'}{2}(x^2 - y^2) + \beta^2k^2x(x^2 - y^2) - \frac{k''}{6}x^3\right].$$

Cas D. P. :

(5) $$x'' + \beta^2 kx = -\beta^2\left[kx(x'^2 + y'^2) - \frac{k'x'}{2}(x^2 - y^2 - a^2) + \beta^2k^2x(x^2 - y^2 - a^2) - k''x\left(\frac{x^2}{6} - \frac{a^2}{4}\right) - 2\lambda kx\left(\frac{x^2 - 3y^2}{a^2}\right)\right].$$

Cas D. N. — L'équation est identique à (5) en changeant $+a^2$ en $-a^2$ et $+\lambda$ en $-\lambda$.

On aurait, dans le plan $z\,Oy$, des expressions identiques aux précédentes en changeant $+\beta^2$ en $-\beta^2$, $+a^2$ en $-a^2$, x en y, x' en y', et réciproquement.

3. *Calcul des aberrations.* — La solution des équations sans deuxième membre,

(6) $$x'' + \beta^2 kx = 0, \qquad y'' - \beta^2 ky = 0$$

fournit la trajectoire au premier ordre $x(z)$, $y(z)$. Les aberrations n'apportent qu'une perturbation faible à ces trajectoires, et l'on peut poser

(7) $$x_3(z) = x(z) + \varepsilon(z) \qquad \text{et} \qquad y_3(z) = y(z) + \eta(z)$$

$x_3(z)$ et $y_3(z)$ sont les solutions des équations dites au troisième ordre, avec second membre

(8) $$\begin{cases} x''_3(z) + \beta^2 k\, x_3(z) = -\beta^2\mathrm{P}(z), \\ y''_3(z) - \beta^2 k\, y_3(z) = +\beta^2\mathrm{Q}(z). \end{cases}$$

Grâce à (6) on obtient les équations des perturbations

(9) $$\begin{cases} \varepsilon''(z) + \beta^2 k\,\varepsilon(z) = -\beta^2\mathrm{P}(z), \\ \eta''(z) - \beta^2 k\eta(z) = +\beta^2\mathrm{Q}(z). \end{cases}$$

On calcule $\mathrm{P}(z)$ et $\mathrm{Q}(z)$ en chaque point d'abscisse z, en y portant, en première approximation, les valeurs de x, y, x' et y' obtenues durant l'intégration de (6).

L'intégration de (8) donne alors ε, ε', η et η' à la sortie du système étudié; on peut alors calculer x_3, x'_3, y_3 et y'_3.

4. *Application au doublet symétrique.* — Le calcul numérique a été effectué à l'aide d'une machine I. B. M. 650, pour un doublet formé de deux lentilles identiques distantes de 0,5 m, ayant la même excitation ($\beta = 2\ \text{m}^{-1}$) pour des trajectoires incidentes parallèles à l'axe Oz, et telles que $R_0 = 3$ cm. On utilise pour $k(z)$ le même modèle et pour β la même valeur que dans le cas magnétique [1].

Grâce aux valeurs de x, x' et de y, y' dans le plan de sortie de la deuxième lentille, on calcule la position des deux plans images gaussiens où se forment les focales. Grâce à x_3, x'_3, y_3 et y'_3 on détermine la forme du faisceau au voisinage de ces plans, et l'on en déduit le sens de l'aberration et sa valeur définie [1] par $\tau = \delta/R_0$.

Cas S. — Le sens de l'aberration est contraire à celui des lentilles magnétiques; les valeurs de τ_x (1re focale) et τ_y (2e focale) correspondent bien avec les observations expérimentales [2] : on trouve $\tau_x = 0,7.10^{-2}$ et $\tau_y = 2,1.10^{-2}$ pour $R_0 = 3$ cm et $F \simeq 3,6$ m. L'expérience donne $\tau_x \simeq 0,8.10^{-3}$; τ_y n'a pas été mesuré.

Cas D. P. — Si l'on néglige le terme octopolaire ($\lambda = 0$), tout en conservant le terme de révolution, le sens de l'aberration ne change pas, contrairement à l'expérience, et les valeurs de τ_x et τ_y sont pratiquement identiques aux précédentes : le terme de révolution a donc une influence négligeable. Avec $\lambda = 0,25.10^{-2}$ par contre (c'est-à-dire sensiblement la valeur mesurée sur nos lentilles) l'aberration change de sens et l'on trouve $\tau_x = 1,4.10^{-2}$, $\tau_y = 1,2.10^{-2}$. Ici encore, le sens de l'aberration correspond à celui donné par l'expérience; les mesures ont conduit à $\tau_x \simeq 10^{-2}$. Les résultats des calculs sont en très bon accord avec l'expérience, aussi bien pour le sens, que pour la valeur de l'aberration transversale.

Les équations données permettent donc d'obtenir avec une bonne approximation les aberrations d'un système quelconque de lentilles électrostatiques.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) P. GRIVET et A. SEPTIER, *Nucl. Instr. Meth.*, 6, 1960, p. 126 et 243.

(2) A. SEPTIER et J. VAN ACKER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 346 et 1750.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,* B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Équations intrinsèques pour la détermination des susceptibilités et des constantes d'écran magnétiques.* Note (*) de M. **Jean Guy** et Mlle **Françoise Cabaret** présentée par M. Paul Pascal.

Le calcul des susceptibilités diamagnétiques et des constantes d'écran intervenant en résonance magnétique nucléaire dépend de la détermination préalable de vecteurs $\vec{G}$ dont les composantes cartésiennes doivent satisfaire à des équations aux dérivées partielles précédemment établies. La présente Note permet de condenser sous forme intrinsèque ces équations, d'où un passage facile à n'importe quel système de coordonnées curvilignes en même temps que $\bar{\chi}$ et $\bar{\sigma}$ deviennent également déductibles de formules intrinsèques.

1. Dans le cadre de l'approximation des produits simples d'orbitales moléculaires, où la fonction propre électronique ψ_0 représentative de l'état fondamental de la molécule est de la forme

$$\psi_0 = \prod_k \Phi_{k0}, \tag{1}$$

les orbitales Φ_{k0} étant de plus supposées réelles, les tenseurs des susceptibilités $\vec{\vec{\chi}}$ et des constantes d'écran $\vec{\vec{\sigma}}$ se déduisent par additivité des tenseurs partiels $\vec{\vec{\chi}}_k$ et $\vec{\vec{\sigma}}_k$ associés aux orbitales [1], [2]. La connaissance effective de toutes les composantes de $\vec{\vec{\chi}}_k$ et de $\vec{\vec{\sigma}}_k$ dépend des deux étapes suivantes :

a. Résolution (au moins de manière approchée) des équations

$$\operatorname{div}\left[\Phi_{k0}^2 \overrightarrow{\operatorname{grad}}\, G_{ku}\right] = \left(\vec{r}_k \wedge \vec{\nabla}\right)_u (\Phi_{k0}^2) \tag{2}$$

qu'il peut encore être utile de présenter sous la forme équivalente

$$\left\{\begin{aligned} &\Phi_{k0}\Delta(G_{ku}) + 2\,\overrightarrow{\operatorname{grad}}\,\Phi_{k0}\cdot\overrightarrow{\operatorname{grad}}\,G_{ku} = \left(v_k\frac{\partial}{\partial w_k} - w_k\frac{\partial}{\partial v_k}\right)\Phi_{k0},\\ &\qquad (u, v, w) = (x, y, z). \end{aligned}\right. \tag{2'}$$

b. Obtention des composantes tensorielles χ_{kuv} et σ_{kuv} par les intégrations

$$\chi_{kuv} = -\frac{e^2}{4mc^2}\Big\{\langle\Phi_{k0}\,|\,r_k^2\,\delta_{uv} - u_k v_k\,|\,\Phi_{k0}\rangle + \Big\langle\Phi_{k0}\,\Big|\,G_{ku}\left(\vec{r}_k\wedge\vec{\nabla}\right)_v + G_{kv}\left(\vec{r}_k\wedge\vec{\nabla}\right)_u\Big|\,\Phi_{k0}\Big\rangle\Big\}, \tag{3}$$

$$\sigma_{kuv} = \frac{e^2}{2mc^2}\left\{\left\langle\Phi_{k0}\left|\frac{r_k^2\,\delta_{uv} - u_k v_k}{r_k^3}\right|\Phi_{k0}\right\rangle + \left\langle\Phi_{k0}\left|\frac{G_{ku}\left(\vec{r}\wedge\vec{\nabla}\right)_v + G_{kv}\left(\vec{r}_k\wedge\vec{\nabla}\right)_u}{r_k^3}\right|\Phi_{k0}\right\rangle\right\}. \tag{4}$$

Or, quels que soient les systèmes d'axes rectangulaires choisis Ox, Oy, Oz [l'origine coïncidant avec la position du noyau étudié pour l'application de (4)], il est facile de vérifier que l'ensemble des équations (2') pour le $k^{\text{ième}}$ électron est équivalent à l'expression intrinsèque

$$\nabla^2\left(\Phi_{k0}\vec{G}_k\right)-\vec{G}_k\nabla^2(\Phi_{k0})=2\left(\vec{r}_k\wedge\vec{\nabla}\right)\Phi_{k0}=-2\vec{\nabla}\wedge\left(\Phi_{k0}\vec{r}_k\right), \tag{5}$$

où l'opérateur ∇^2 a la signification $-\overrightarrow{\text{rot}}.\overrightarrow{\text{rot}}+\overrightarrow{\text{grad}}\,\text{div}$ lorsqu'il est appliqué à un vecteur, tandis qu'il est identique au laplacien s'il agit sur un scalaire (3).

2. Des expressions intrinsèques peuvent également être établies pour la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}$ et pour la constante d'écran moyenne $\bar{\sigma}$. On trouve

$$\begin{aligned}\bar{\chi}_k=\frac{\text{Trace}\left(\vec{\vec{\chi}}_k\right)}{3}&=-\frac{e^2}{6mc^2}\left\{\langle\Phi_{k0}\,|\,r_k^2\,|\,\Phi_{k0}\rangle+\left\langle\Phi_{k0}\,\middle|\,\vec{G}_k\left(\vec{r}_k\wedge\vec{\nabla}\right)\middle|\,\Phi_{k0}\right\rangle\right\}\\&=-\frac{e^2}{12mc^2}\int\Phi_{k0}^2\,\vec{r}_k\left[2\,\vec{r}_k-\overrightarrow{\text{rot}}.\vec{G}_k\right]d\tau\end{aligned} \tag{6}$$

et, de manière analogue (origine au noyau),

$$\bar{\sigma}_k=\frac{\text{Trace}\left(\vec{\vec{\sigma}}_k\right)}{3}=\frac{e^2}{6mc^2}\int\frac{\Phi_{k0}^2\,\vec{r}_k\left[2\vec{r}_k-\overrightarrow{\text{rot}}.\vec{G}_k\right]}{r_k^3}\,d\tau, \tag{7}$$

ce qui peut encore s'écrire

$$\bar{\sigma}_k=\frac{e^2}{6mc^2}\int\frac{\Phi_{k0}^2\,\vec{r}_k\left[2\,\vec{r}'_k-\overrightarrow{\text{rot}}.\vec{G}'_k\right]}{r_k^3}\,d\tau, \tag{7'}$$

le crochet $\left[\vec{r}'_k-\overrightarrow{\text{rot}}.\vec{G}'_k\right]$ demeurant invariant au cours du changement d'origine défini par la translation $\vec{R}=\overrightarrow{OO'}$, compte tenu de la relation usuelle de transformation de jauge (1), soit

$$\vec{G}'_k=\vec{G}_k-\left(\vec{R}\wedge\vec{r}_k\right). \tag{8}$$

3. Comme les solutions rigoureuses des équations du problème (5) ne peuvent être déterminées que dans des cas très exceptionnels, il sera très généralement nécessaire d'avoir recours à la méthode de variation, en se limitant à certaines formes convenablement choisies des vecteurs $\vec{G}_k$, comportant divers paramètres ajustables. La trace du tenseur des susceptibilités se déduira dans ces conditions des expressions

$$\chi_{kuu}=-\frac{e^2}{4mc^2}\int\Phi_{k0}^2\left\{[v_k^2+w_k^2]-2\left[\vec{r}_k\wedge\vec{\nabla}\right]_u G_u+\left|\overrightarrow{\text{grad}}\,G_u\right|^2\right\}d\tau, \tag{9}$$

les paramètres étant fixés de telle façon que les extremums $(\partial\chi_{kuu}=0)$ soient atteints.

Les relations cartésiennes (9) peuvent être à leur tour groupées et exprimées de façon intrinsèque, soit

$$(10)\qquad \overline{\chi}_k = -\frac{e^2}{6mc^2}\int \Phi_{k0}^2\,\vec{r}_k\left[\vec{r}_k - \overrightarrow{\text{rot}}.\vec{G}_k\right]d\tau + \frac{e^2}{12\,mc^2}\int \Phi_{k0}\,\vec{G}_k\left[\nabla^2\left(\Phi_{k0}\,\vec{G}_k\right) - \vec{G}\,\nabla^2(\Phi_{k0})\right]d\tau,$$

qu'on peut encore mettre sous la forme plus facilement utilisable pour trouver les approximations convenables pour $\vec{G}_k$

$$(11)\qquad \overline{\chi}_k = -\frac{e^2}{12\,mc^2}\int\left\{\Phi_{k0}^2\,\vec{r}_k\left[2\,\vec{r}_k - 2\,\overrightarrow{\text{rot}}.\vec{G}_k\right] + \left[\overrightarrow{\text{rot}}\left(\Phi_{k0}\,\vec{G}_k\right)\right]^2 + \left[\text{div}\left(\Phi_{k0}\vec{G}_k\right)\right]^2 + \left(\vec{G}_k\right)^2\Phi_{k0}\Delta\Phi_{k0}\right\}d\tau.$$

La condition $\delta(\overline{\chi}) = 0$ appliquée à la relation (11) permet ainsi de rechercher la meilleure forme de $\vec{G}_k$ avec tout système de coordonnées curvilignes particulièrement adapté au problème envisagé, en tenant compte des méthodes de calcul du rotationnel, de la divergence et du laplacien pour ce système ([4]). Pour les électrons des liaisons σ, les relations (11) peuvent d'ailleurs être légèrement simplifiées, car les équations (2) montrent que $\vec{G}_k$ est nécessairement tel que $\text{div}\left[\Phi_{k0}\,\vec{G}_k\right] = 0$.

(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) J. Tillieu et J. Guy, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1283.

([2]) M. J. Stephen, *Proc. Roy. Soc.*, A, 242, 1957, p. 264.

([3]) H. Margenau et G. M. Murphy, *The Mathematics of Physics and Chemistry*, New-York, 1956, p. 153.

([4]) W. Magnus et F. Oberhettinger, *Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik*, Springer, 1948, p. 191.

(*Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie* et *Groupe de Chimie théorique de l'École Polytechnique.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la réaction de l'azote actif avec quelques hydrocarbures chlorés et l'observation de nouvelles bandes, dues à un émetteur non identifié.* Note (*) de MM. Guy Pannetier, Louis Marsigny et Pascal Deschamps, présentée par M. Georges Champetier.

Le deuxième système positif de l'azote est observé dans les réactions que donnent quelques hydrocarbures chlorés avec des atomes libres d'azote, ainsi que les émissions de radicaux tels que CCl ($^2\Sigma$ — $^2\Pi$); CN ($^2\Sigma$ — $^2\Sigma$); NH ($^3\Pi$ — $^3\Sigma$) et CH($^2\Delta$ — $^2\Pi$). De nouvelles bandes, situées à 3 425,3; 3 443,7 et 3 475,3 Å, dégradées vers le rouge, ont été observées, dont l'émetteur non identifié semble ne pouvoir contenir que les éléments C, N ou H.

Une étude spectroscopique a permis récemment à deux d'entre nous et H. Guenebaut, de caractériser l'émission du deuxième système positif de l'azote dans la réaction des amines aliphatiques avec des atomes libres d'azote ([1]). Ces investigations ont été reprises avec quelques composés halogénés : CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, $CHBr_3$. Outre les émissions signalées précédemment ([1]), ([2]), ([3]), celle du radical CCl ($^2\Sigma$ — $^2\Pi$) est observée dans

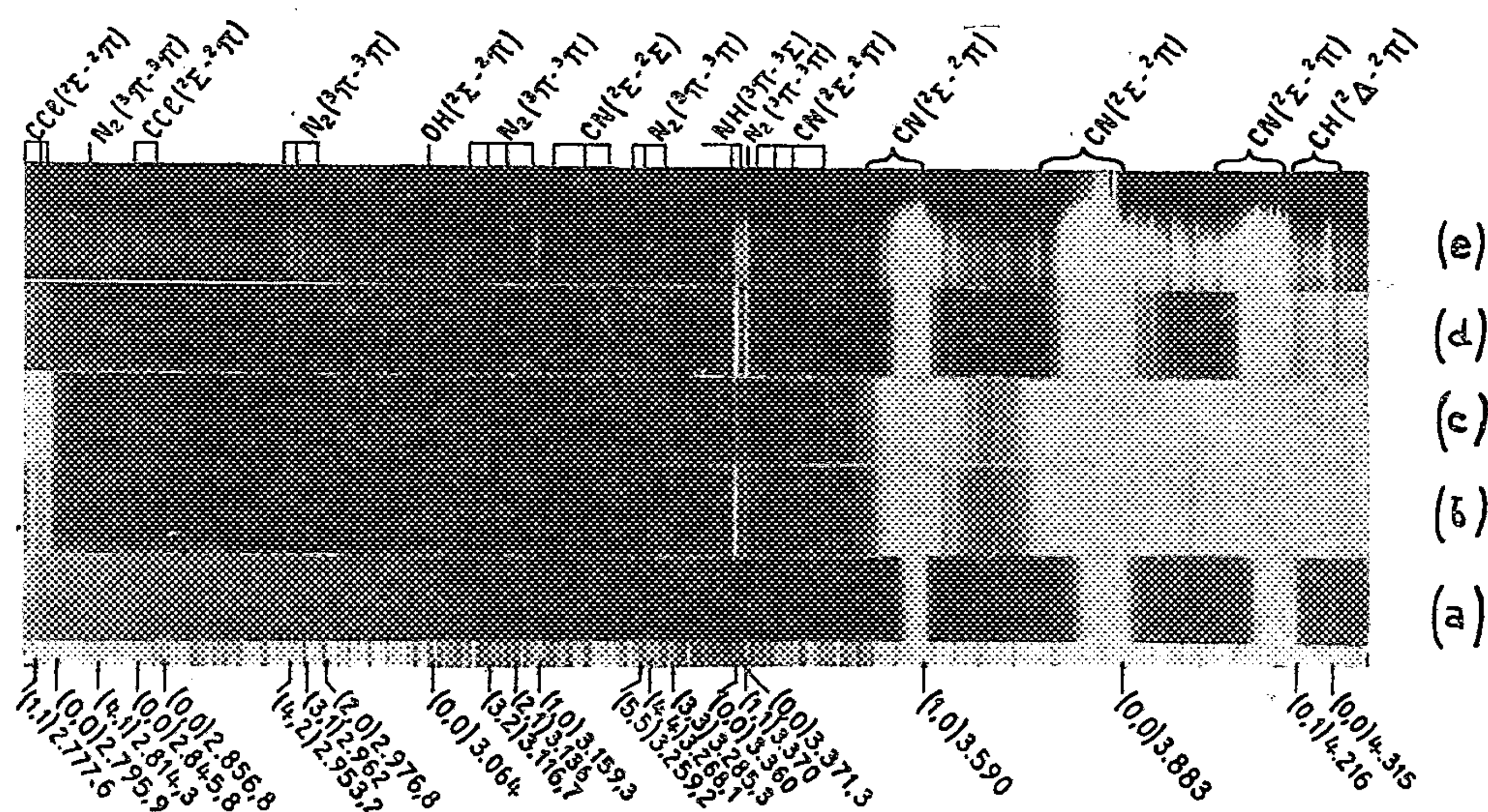


Fig. 1. — Spectre de la réaction de l'azote actif avec :
(*a*) CCl_4; (*b*) $CHCl_3$; (*c*) CH_2Cl_2; (*d*) CH_3Cl;
(*e*) Spectre de la décharge électrique à travers $(CH_3)_2NH$.

la majeure partie des réactions (*fig.* 1). Le groupe de bandes situées entre 3 257 et 3 291 Å, dans lequel est comprise la bande attribuée au niveau (5,5) de la transition ($^3\Pi_u$ — $^3\Pi_g$) de N_2, n'est pas observé dans le cas de la réaction de CCl_4 pur avec l'azote activé, ainsi que Jennings et Linnett l'avaient déjà signalé ([4]). Il apparaît dès que CCl_4 contient des traces appréciables d'un composé hydrogéné [C_2H_2, $(CH_3)_2N$-NH_2, N_2H_4, etc.].

Dans ce cas, l'émission de $N_2(^3\Pi_u - ^3\Pi_g)$, extrêmement faible en l'absence d'hydrogène, est considérablement renforcée.

Outre les émissions ci-dessus mentionnées, l'examen des spectres (*b*) et (*c*) de la figure 1 a permis l'observation de bandes non encore signalées situées à 3 425, 3; 3 443 7 et 3 475 3 Å (*fig.* 2). Ces bandes, dégradées vers le rouge, sont également présentes dans le spectre de la décharge électrique à travers la diméthylamine et la diméthylhydrazine, ce qui constitue la preuve que l'émetteur ne contient pas de chlore. Ces émissions ne semblent pas obligatoirement être liées à la présence du radical NH, puisqu'elles ne sont pas observées dans le cas de la réaction de CH_3Cl ou des amines aliphatiques avec l'azote actif. Absentes également dans le cas de la réaction correspondante avec CCl_4 pur, elles apparaissent dès que celui-ci contient des traces

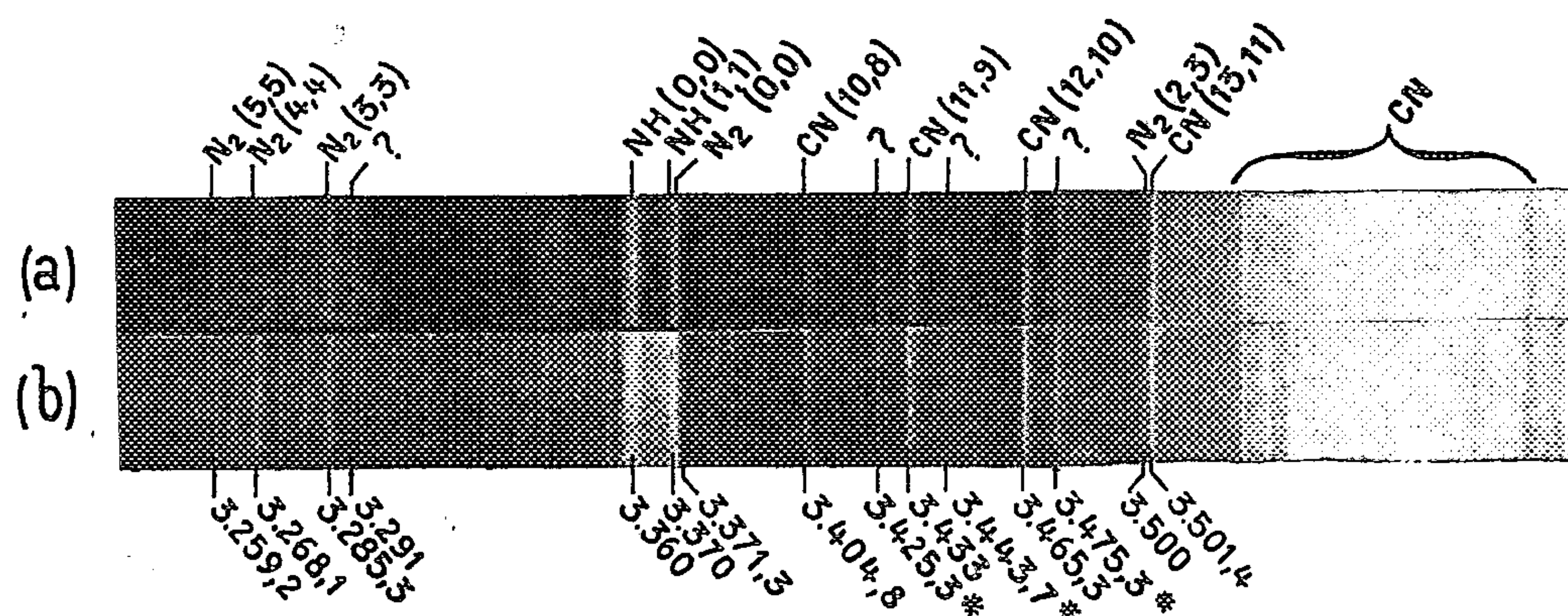


Fig. 2.

(*a*) Spectre de la réaction de l'azote actif avec CH_2Cl_2 (agrandissement).
(*b*) Spectre de la décharge à travers $(CH_3)_2NH$.

appréciables d'une substance hydrogénée, dans laquelle l'hydrogène est lié à un atome d'azote (diméthylhydrazine, hydrazine). Elles ne sont pas observées si le corps additionné à CCl_4 est l'acétylène.

Ces émissions semblent être liées à la présence simultanée des molécules CCl, NH et N_2 (2e positif). Leur observation dans le spectre de la décharge à travers $(CH_3)_2N—NH_2$ et $(CH_3)_2NH$, apporte la preuve que l'émetteur, s'il est le même pour les trois bandes, peut être présent au sein de la réaction de l'azote actif avec les amines aliphatiques, ou la diméthylhydrazine, mais ne s'y trouve pas porté à un état d'excitation suffisant pour permettre l'émission de trois bandes ci-dessus mentionnées.

Dans le cas de flammes d'azote actif, il semble donc que l'émission de ces bandes soit due à un processus de transfert d'énergie à partir de molécules diatomiques telles que CCl, NH ou N_2, produites dans un état d'énergie vibrationnelle élevé, ou encore, à partir d'une molécule très instable, telle que NCl, qui se décomposerait, sans émettre, dès sa formation. Cette

hypothèse semble d'ailleurs être renforcée par le fait qu'aucune émission de NCl n'est actuellement connue.

La structure rotationnelle, observée dans le spectre de la décharge électrique haute tension à travers $(CH_3)_2N—NH_2$ et $(CH_3)_2NH$, permet de penser qu'il s'agit d'un émetteur diatomique (C_2, CN, NH, CH) plutôt que d'un émetteur triatomique (C_2N, CN_2, CNH).

Une expérience a été réalisée en faisant réagir l'azote actif, ainsi qu'il a été décrit précédemment, avec le mélange, effectué en phase vapeur, de CCl_4 et de N_2H_4, D_2O. Il n'a pas été possible de mettre en évidence un déplacement isotopique des trois bandes. Sans apporter de preuve concluante, ceci nous permet toutefois de penser que l'émetteur ne contient pas d'hydrogène.

Dans ce cas, n'étant composé que des seuls éléments C ou N, cet émetteur ne pourrait être que C_2, CN ou N_2.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) G. Pannetier, L. Marsigny et H. Guénebaut, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1753.
(2) G. Pannetier, H. Guénebaut et L. Marsigny, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1670.
(3) G. Pannetier, P. Goudmand, H. Guénebaut et L. Marsigny, *J. Chim. Phys.*, 1960, p. 959.
(4) K. R. Jennings et J. W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 1737.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Excitation d'une résonance ferrimagnétique par impulsions de champ magnétique.* Note (*) de M. **Henri Brunet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Sous certaines conditions, le phénomène de résonance ferrimagnétique peut permettre de transformer l'énergie potentielle magnétique fournie à un cristal par un champ magnétique, en énergie électromagnétique ([1]). Des oscillations libres de fréquence 8 100 Mc/s ont ainsi pu être obtenues.

Un cristal ferrimagnétique (monocristal de grenat d'yttrium) est polarisé par un champ magnétique continu $\vec{H}_0$ et le vecteur $\vec{M}$ représentant l'aimantation totale du cristal est aligné dans la direction du champ.

Des impulsions de champ magnétique $\vec{h}$ sont appliquées en un temps suffisamment court, perpendiculairement au champ continu et il apparaît un angle θ entre le champ résultant $\vec{H}$ et le vecteur aimantation $\vec{M}$ (*fig.* 1).

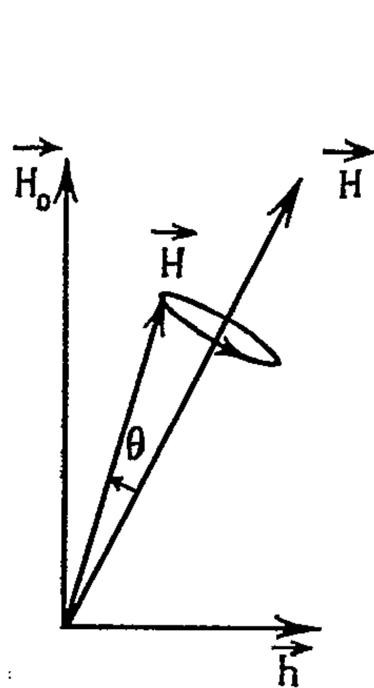


Fig. 1.

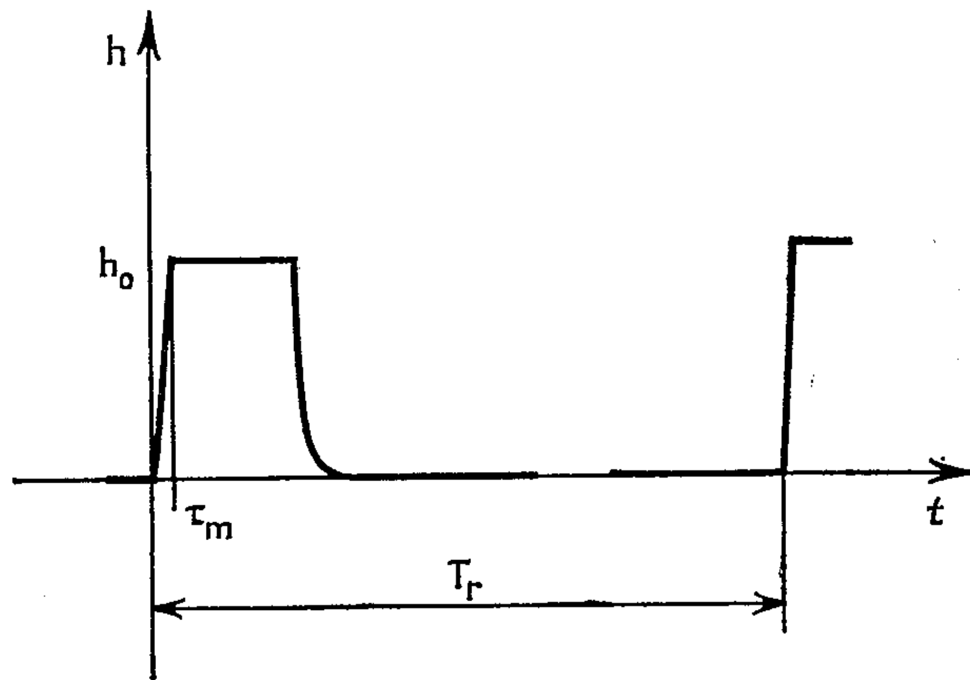


Fig. 2. — Champ magnétique *h* en fonction du temps.

Ce vecteur décrit, autour de la direction du champ résultant, un cône de demi-angle au sommet θ, le mouvement de $\vec{M}$ satisfaisant l'équation différentielle $d\vec{M}/dt = \gamma\vec{M}\wedge\vec{H} - (\vec{M}/T)$ où γ est le rapport gyromagnétique de l'électron et T le temps de relaxation transversal du cristal. L'excès d'énergie potentielle $MH(\theta^2/2)$ emmagasinée par le cristal est dissipé, lors du mouvement de précession, sous forme d'un rayonnement électromagnétique de pulsation $\omega = \gamma H$.

Le rayonnement électromagnétique émis par le cristal se présente sous forme de trains d'ondes amorties, à enveloppe exponentielle; la période de répétition des trains d'ondes est celle des impulsions de champ magnétique (*fig.* 3). Les oscillations ne peuvent être détectées que lorsque l'amplitude de l'angle du cône de précession est suffisamment élevée, c'est-à-dire lorsque le temps τ_m d'établissement du champ h (*fig.* 2) est de l'ordre de grandeur (ou peu supérieur) à la période des oscillations.

Le dispositif expérimental (*fig.* 4) comprend une sphère de grenat de 0,5 mm de diamètre (monocristal de grenat d'yttrium, largeur de raie : $\Delta H = 1$ Oe) couplée à une boucle accordée, recueillant l'énergie émise, un électroaimant produisant le champ magnétique statique ($H_0 \simeq 2\,900$ Oe), un dispositif produisant les impulsions de champ magné-

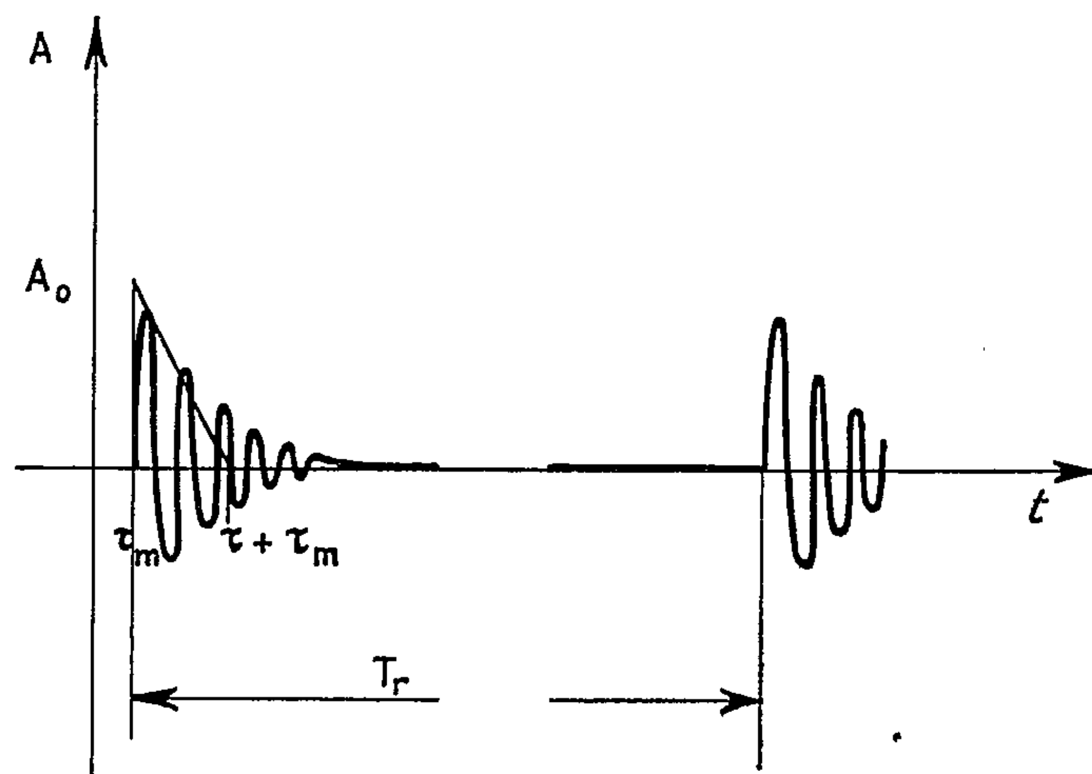


Fig. 3. — Amplitude des oscillations en fonction du temps.

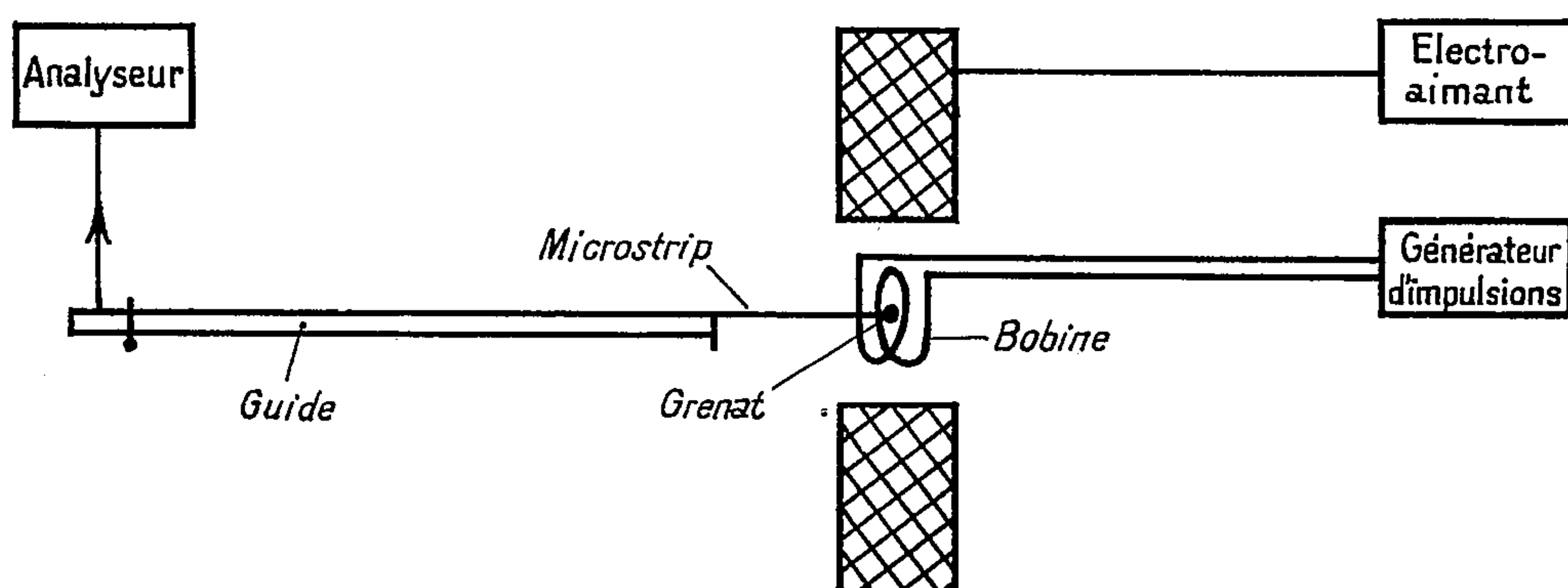


Fig. 4. — Schéma du dispositif expérimental.

tique ($h_0 = 300$ Oe, $\tau_m < 4.10^{-8}$ s). Un analyseur de spectre permet de déterminer les caractéristiques de l'onde émise.

Un oscillateur fonctionnant à 8 100 Mc/s a ainsi été réalisé. La puissance crête des oscillations est de 10^{-5} W, la durée de celles-ci (constante τ de décroissance de l'enveloppe) est sensiblement de 2.10^{-8} s. Le dispositif expérimental permet d'obtenir une puissance moyenne de 10^{-10} W pour une période de récurrence de 3.10^{-3} s.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) MORGENTHALER, *Ire Trans.*, M. M. T. 7, janvier 1959, p. 6.

(*Compagnie Générale de T. S. F., Département de Physique appliquée, Domaine de Corbeville, Orsay, Seine-et-Oise*).

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Théorie dynamique rigoureuse de la propagation cohérente des électrons à travers une lame cristalline absorbante.* Note (*) de M. **Max Tournarie**, présentée par M. Francis Perrin.

Un formalisme matriciel permet une notation condensée. Le choix d'un espace mixte de représentation (direct dans la direction normale aux faces de la lamelle, réciproque dans les deux autres) permet d'éviter la recherche de fonctions et valeurs propres [4] formant un système orthogonal complet. On peut éventuellement obtenir l'expression analytique du comportement initial des solutions et les comparer aux théories approchées.

Soit à résoudre l'équation de propagation à travers une lame cristalline à faces parallèles. Certaines méthodes [1] considèrent cette lame comme un empilement de lamelles de faible épaisseur et étudient l'action des lamelles sur les champs provenant de leurs voisines.

Si ces lamelles étaient choisies d'épaisseur élémentaire les effets dynamiques seraient nuls dans chacune d'elles, mais chacune d'elles rayonnerait autant en arrière qu'en avant, ce qui conduit au développement de Born dont la convergence est faible.

On est par conséquent amené à prendre des lamelles suffisamment épaisses pour que la rétrodiffusion soit négligeable et à calculer l'action dynamique de chaque lamelle sur le champ d'onde. Il est alors nécessaire de résoudre rigoureusement le problème :

Équation de propagation. — On part de l'équation de Schrödinger. Mais nous entendrons par « potentiel » une quantité ayant la dimension de l'énergie dépendant des coordonnées d'espace et définie en module et en argument à partir de l'amplitude et de la phase de l'onde ayant subi une diffusion cohérente unique dans une lamelle d'épaisseur infiniment petite. Un tel « potentiel » peut donc être complexe lorsqu'il existe des possibilités de diffusion incohérente (milieu absorbant l'onde cohérente). La lame cristalline est supposée infinie dans les deux directions Oy et Oz parallèles aux faces d'entrée et de sortie. Il en résulte que si l'onde incidente est plane, la solution est telle que le champ d'onde $\Psi(x, \mathbf{y})$ est développable en *série de Fourier dans tout plan* de cote x parallèle à la face d'entrée. Mais l'amplitude des coefficients de cette série varie avec la profondeur x considérée :

$$\Psi(x, \mathbf{y}) = \sum_{\mathbf{h}} \varphi_{\mathbf{h}}(x)\, e^{2\pi\, \tilde{\mathbf{y}}\mathbf{D}(\mathbf{h}+\boldsymbol{\varepsilon})}, \qquad (1)$$

où $\tilde{\mathbf{y}}$ est un vecteur ligne à deux composantes groupant y et z, $\mathbf{D}$ une matrice qui traduit la métrique du réseau cristallin, $\mathbf{h}$ est un vecteur colonne désignant le couple de nombres entiers k et l qui repèrent les coefficients $\varphi_h(x)$, et $\boldsymbol{\varepsilon}$ désigne dans le même système les composantes transversales de la direction du faisceau incident.

Une transformation de Fourier dans le plan yz appliquée à l'équation de Schrödinger montre que les amplitudes des composantes du champ d'onde sont données par

$$\left[K_{\mathbf{h}}^2 + \frac{d^2}{dx^2}\right]\varphi_{\mathbf{h}}(x) = \sum_{\mathbf{h}'} v_{\mathbf{h}-\mathbf{h}'}(x)\,\varphi_{\mathbf{h}'}(x), \tag{2}$$

où v_h est $2\,m/\hbar$ fois le coefficient du développement en série de Fourier du « potentiel » dans le plan de cote x et où $K_{\mathbf{h}}$ est la composante suivant Ox du vecteur d'onde du faisceau **h** dans le vide.

Formalisme matriciel. — Afin d'alléger l'écriture on définit une matrice **K** diagonale à N éléments diagonaux (N, nombre de faisceaux diffractés h possibles) et une matrice potentiel **V** à N × N éléments telles que

$$[\mathbf{K}]_{\mathbf{h}-\mathbf{h}'} = \delta_{\mathbf{h}-\mathbf{h}'}K_{\mathbf{h}}, \qquad [\mathbf{V}]_{\mathbf{h}-\mathbf{h}'} = v_{\mathbf{h}-\mathbf{h}'}(x).$$

Le vecteur $|\varphi\rangle$ à N composantes décrit le champ d'onde à N faisceaux sortants, le vecteur $|\varphi'\rangle$ sa dérivée selon x. L'équation (2) devient alors

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{d}{dx}|\varphi\rangle = |\varphi'\rangle,\\ &\frac{d}{dx}|\varphi'\rangle = [-\mathbf{K}^2 + \mathbf{V}(x)]\,|\varphi\rangle. \end{aligned}\right. \tag{3}$$

Solution. — La solution du système précédent tenant compte des conditions aux limites prend une forme simple si on l'exprime en utilisant un vecteur colonne à 2 N composantes formé de la succession des composantes de $|\varphi\rangle$ et de $|\varphi'\rangle$:

$$\begin{bmatrix} |\varphi\rangle \\ |\varphi'\rangle \end{bmatrix} = \mathbf{Q}(x)\begin{bmatrix} |\varphi_0\rangle \\ |\varphi'_0\rangle \end{bmatrix}, \tag{4}$$

$$\mathbf{Q}(x) = \mathbf{I} + \int_0^x \mathbf{M}(w)\,dw + \int_0^x \mathbf{M}(w)\int_0^w \mathbf{M}(v)\,dv\,dw + \ldots. \tag{5}$$

$\mathbf{Q}(x)$ est une matrice à $2\mathrm{N} \times 2\mathrm{N}$ composantes de déterminant unité donnée par un développement absolument convergent avec

$$\mathbf{M}(x) = \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{11} & \mathbf{M}_{12} \\ \mathbf{M}_{21}(x) & \mathbf{M}_{22} \end{bmatrix}, \tag{6}$$

où

$\mathbf{M}_{11} = \mathbf{M}_{22} = \mathbf{0}$, la matrice (N × N) nulle,
$\mathbf{M}_{12} = \mathbf{I}$, la matrice (N × N) unité,

et

$$\mathbf{M}_{21}(x) = -\mathbf{K}^2 + \mathbf{V}(x).$$

Conditions aux limites. — L'équation générale (4) précédente décrit la solution si l'on connaît le champ $|\varphi_0\rangle$ et son gradient $|\varphi'_0\rangle$ sur la face d'entrée.

En réalité on sait seulement que le champ sur la face de sortie (de cote l)

est purement sortant et que le champ sur la face d'entrée est la somme du champ entrant $|a\rangle$ et du champ réfléchi $|b\rangle$, soit respectivement :

$$|\varphi_l'\rangle = i\mathbf{K}|\varphi_l\rangle, \tag{7}$$

d'une part et, d'autre part,

$$|a_0\rangle + |b_0\rangle = |\varphi_0\rangle \tag{8}$$

et

$$i\mathbf{K}|a_0\rangle - i\mathbf{K}|b_0\rangle = |\varphi_0'\rangle. \tag{9}$$

En résolvant l'équation (4) compte tenu des relations aux limites on trouve que le champ réfléchi $|b_0\rangle$ et le champ transmis $|\varphi_l\rangle$ sont respectivement

$$|b_0\rangle = [\mathbf{A}+\mathbf{B}]^{-1}[\mathbf{B}-\mathbf{A}]|a_0\rangle,$$
$$|\varphi_l\rangle = 2\{\mathbf{Q}_{11}[\mathbf{A}+\mathbf{B}]^{-1}\mathbf{B} + i\mathbf{Q}_{12}\mathbf{K}[\mathbf{A}+\mathbf{B}]^{-1}\mathbf{A}\}|a_0\rangle,$$

avec

$$\mathbf{A} = \mathbf{K}\mathbf{Q}_{11} + i\mathbf{Q}_{21}, \qquad \mathbf{B} = \mathbf{Q}_{22}\mathbf{K} - i\mathbf{K}\mathbf{Q}_{12}\mathbf{K},$$

la matrice $\mathbf{Q}$ à $2\mathrm{N} \times 2\mathrm{N}$ éléments étant décomposée (comme la matrice $\mathbf{M}$) en quatre sous-matrices $(\mathrm{N} \times \mathrm{N})$.

Conclusion. — Il est donc possible, au moins formellement, de résoudre rigoureusement le problème de la propagation des électrons dans un cristal. La comparaison avec des théories approchées ([1]), ([2]), ([3]) montre de sensibles différences dans le comportement analytique des solutions ([5]).

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) J. M. Cowley et A. F. Moodie, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 360.
(2) F. Fujimoto, *J. Phys. Soc. Jap.*, 14, 1959, p. 1558.
(3) K. Fujiwara, *J. Phys. Soc. Jap.*, 14, 1959, p. 1513.
(4) H. Niehrs, *Z. Physik*, 156, 1959, p. 446.
(5) M. Tournarie, Communication au 5e *Congrès international de Cristallographie*, 1960.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Résonance de la molécule* NO_3 *dans les halogénures alcalins dopés au nitrate.* Note (*) de MM. **Étienne Boesman** et **Dirk Schoemaker**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit un spectre de résonance paramagnétique, observé à la température ambiante, dans les halogénures alcalins (NaCl, KCl, KBr) dopés au nitrate correspondant, ou au nitrate d'argent (± 0,75 % dans le sel fondu). Ce spectre, que nous appelons le spectre I, n'apparaît qu'après irradiation aux rayons X.

Les expériences faites ont suggéré l'hypothèse que le centre paramagnétique était une molécule NO_2, à moins que l'irradiation ne provoque une décomposition de ce groupe. Dans les trois groupes de cristaux : NaCl, KCl, KBr, l'écart Δg observé, était positif, tandis que la constante hyperfine mesurée valait uniformément 13,5 gauss, du moins dans les limites des erreurs expérimentales. Tous les cristaux obtenus à partir de sels fondus donnaient, outre le spectre I, également un spectre désigné par II dont il sera question dans cette Note. Le spectre II a les mêmes caractéristiques principales que I. Le facteur g, la constante hyperfine et la largeur des raies (entre les zéros de la dérivée seconde) se trouvent réunis dans le tableau I. L'écart Δg, positif, semble indiquer que la réso-

Tableau I.

Facteurs g, constante hyperfine A et la largeur des raies du spectre II, observé dans les halogénures dopés au nitrate dans le sel fondu.

	g.	A (gauss).	ΔH (gauss).
KCl.........	2,0045 ± 0,0005	39,5 ± 0,5	4,6 ± 0,3
KBr.........	2,0044 ± 0,0005	39,5 ± 0,5	8,3 ± 0,3
NaCl.........	-	39,5 ± 0,5	20 ± 1

nance est due à un trou positif, tandis que la variation de la largeur des raies dans la série NaCl, KCl, KBr suggère que le centre paramagnétique est dans un site négatif. Afin d'obtenir quelque information au sujet de la nature du centre, nous avons préparé, à partir d'une solution des cristaux de KCl et KBr dopés au NO_2^-, ainsi que des cristaux de KBr, dopés au NO_3^-.

Après irradiation aux rayons X on a observé le spectre I dans le KCl et le KBr contenant NO_2^-, sans aucune trace du spectre II. Par contre le KBr dopé au NO_3^- ne présente que le spectre II, et aucune trace de I.

Les paramètres du spectre fourni par ce KBr sont : $g = 2{,}0047$; $A + 39{,}5$ gauss; $\Delta H = 10{,}8$ gauss. La largeur des raies est un peu plus grande que la valeur correspondante dans le tableau I, mais il semble que cela ne soit qu'un effet secondaire. Ce qui paraît plus important,

c'est que les valeurs de g et de A correspondent exactement dans les limites des erreurs expérimentales. Il semble donc plausible d'attribuer cette résonance à un ion NO_3^-, qui a capturé un trou formant ainsi le groupe paramagnétique NO_3.

Maslokowez [2] a remarqué que l'équilibre $NO_3^- \rightleftharpoons NO_2^-$ dans les cristaux obtenus à partir d'un sel fondu se déplace vers le NO_2^- lorsque la température de fusion croît. Dans la série KBr, KCl, NaCl, où la température de fusion augmente, on peut donc s'attendre à une augmentation parallèle de l'intensité relative du spectre I. A ce point de vue, nos expériences confirment bien notre hypothèse.

D'après Bleaney et coll. [3], la molécule NO_3 ne donnerait pas lieu à une structure hyperfine, parce que le trou magnétique est dans une orbitale localisée sur l'oxygène.

Ces auteurs font pourtant remarquer eux-mêmes que cette conclusion n'est valable que pour un modèle très simplifié d'orbitales. Un calcul plus raffiné pourrait bien donner lieu à une structure hyperfine. Remarquons finalement que les indications fournies par les expériences ne sont pas décisives, car il est toujours possible qu'après irradiation aux rayons X le NO_3^- se décompose. Nous étudions actuellement ce problème.

(*) Séance du 3 mai 1961.
(1) D. Schoemaker et E. Boesman, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2099.
(2) I. Maslakowez, *Z. Phys.*, 51, 1928, p. 696.
(3) B. Bleaney, W. Hayes et P. M. Llewellyn, *Nature*, 179, 1957, p. 140.

(*Laboratorium voor Kristallografie en Studie van Vaste Stoffen, Rozier, 6, Gent.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Mesure des conductivités thermiques en régime variable.* Note (*) de M. **Jean-Claude Perron**, présentée par M. Jean Wyart.

On décrit l'application de la méthode d'Angström à la mesure de la conductivité thermique des semi-conducteurs. On expose les hypothèses, la théorie et le dispositif expérimental. Des résultats de mesures sont donnés et comparés à ceux obtenus par différents auteurs.

1. *Introduction.* — La méthode d'Angström a été adaptée à de courts échantillons (3 cm) semi-conducteurs pour mesurer leur conductivité thermique.

Les hypothèses sont les suivantes :

A. 1. Il n'y a pas génération ou absorption de chaleur dans l'échantillon.
   2. Le tenseur de conductivité thermique se réduit à un scalaire K.
   3. K et la chaleur spécifique C varient peu avec la température dans la zone étroite où celle-ci oscille (amplitudes de 2° au maximum).

B. Les conditions aux limites imposées à l'échantillon sont :
   1. Dans le plan origine ($z = 0$), la température est $T = T_1 + T_0 \cos \omega t$.
   2. A l'autre extrémité ($z = L$) un thermostat impose sa température, nous la prendrons comme origine en supposant qu'elle est identique à celle du milieu ambiant.
   3. Sur la surface latérale les pertes s'expriment par la loi approchée

$$\frac{\partial T}{\partial n} = hT,$$

$\partial T/\partial n$ étant la dérivée normale de la température et h une constante.

2. *Théorie.* — Les hypothèses A du paragraphe 1 nous permettent d'écrire l'équation de la chaleur sous la forme $\Delta T = A\,(\partial T/\partial t)$, t est le temps, $A = C/K$ l'inverse de la diffusivité. Avec les conditions aux limites B sa solution est la somme d'un terme continu et d'un terme oscillant. Dans le cas d'un parallélépipède (a, b, L) le terme oscillant est une somme double d'ondes sinusoïdales incidentes et réfléchies, très amorties et caractérisées par des nombres d'ondes complexes. Si ah (et bh) sont très inférieurs à 1, nous pouvons négliger tous les modes supérieurs au premier en faisant les mesures en des points $z \geqq a$ (ou b). Si L est suffisamment grand pour que l'onde réfléchie soit négligeable le terme oscillant se réduit à l'expression

$$T = T_0 \cos \alpha x \cos \beta y \exp i(k_1 z - \omega t) \exp(-k_2 z),$$

α et β solutions de $\alpha \operatorname{tg} \alpha a = \beta \operatorname{tg} \beta b = h$ et liés par

$$\alpha^2 + \beta^2 = k_2^2 - k_1^2, \qquad \text{de plus} \quad 2k_1 k_2 = A\omega.$$

Pour des échantillons parallélépipédiques de section carrée, les formules

ci-dessus sont valables avec $a = b$. En régime stable les températures, en variables z et t, sont représentées par le schéma suivant :

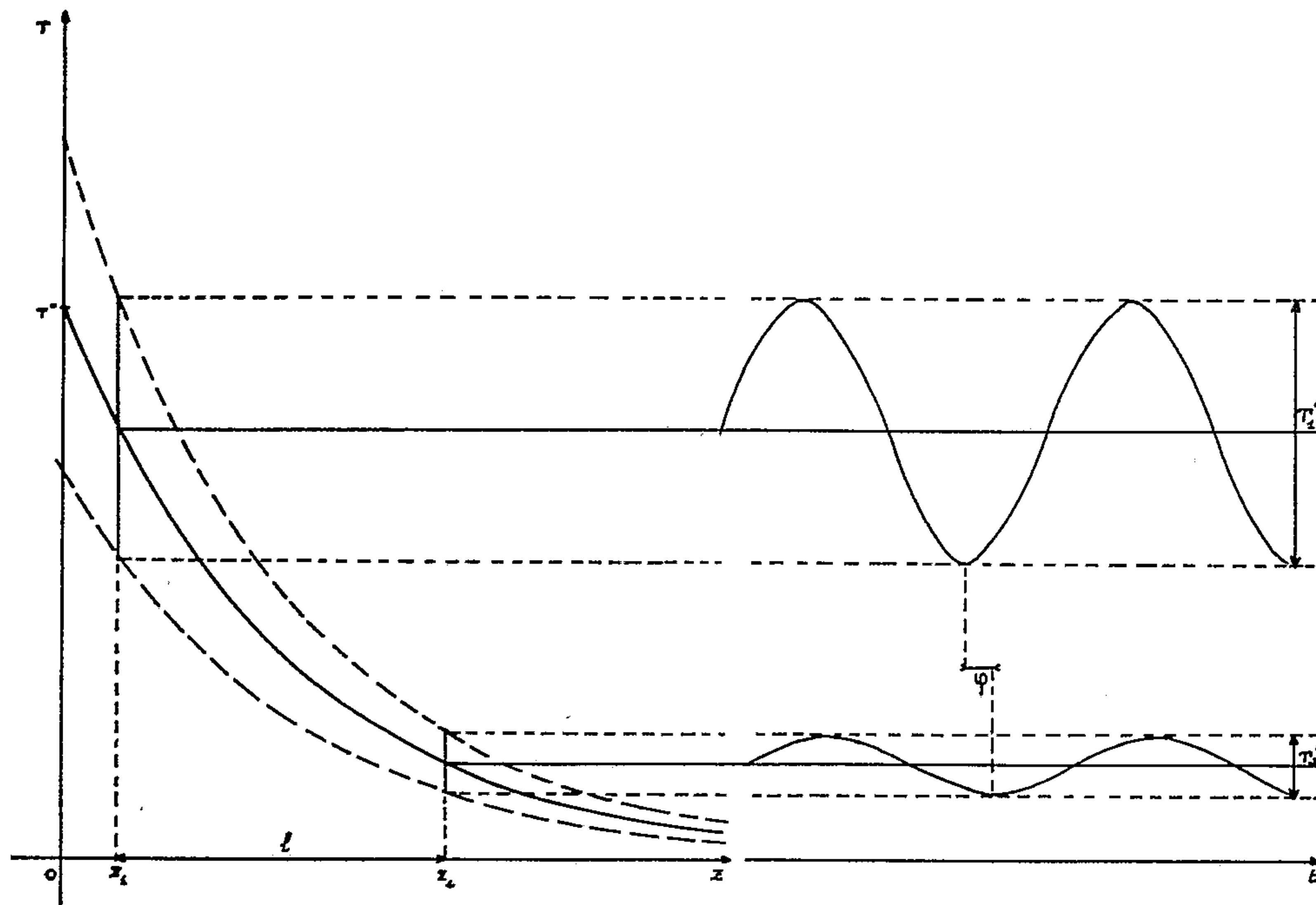


Fig. 1. — Principe de la mesure.

Comme $k_2 = 1/l \operatorname{Log} (T'_1/T'_2)$ et $\varphi = k_1\, l$ la diffusivité sera donnée par

$$D = \frac{\omega l^2}{2\varphi \operatorname{Log} \dfrac{T'_1}{T'_2}}. \tag{1}$$

3. *Dispositif expérimental.* — L'ensemble est figuré dans le schéma :

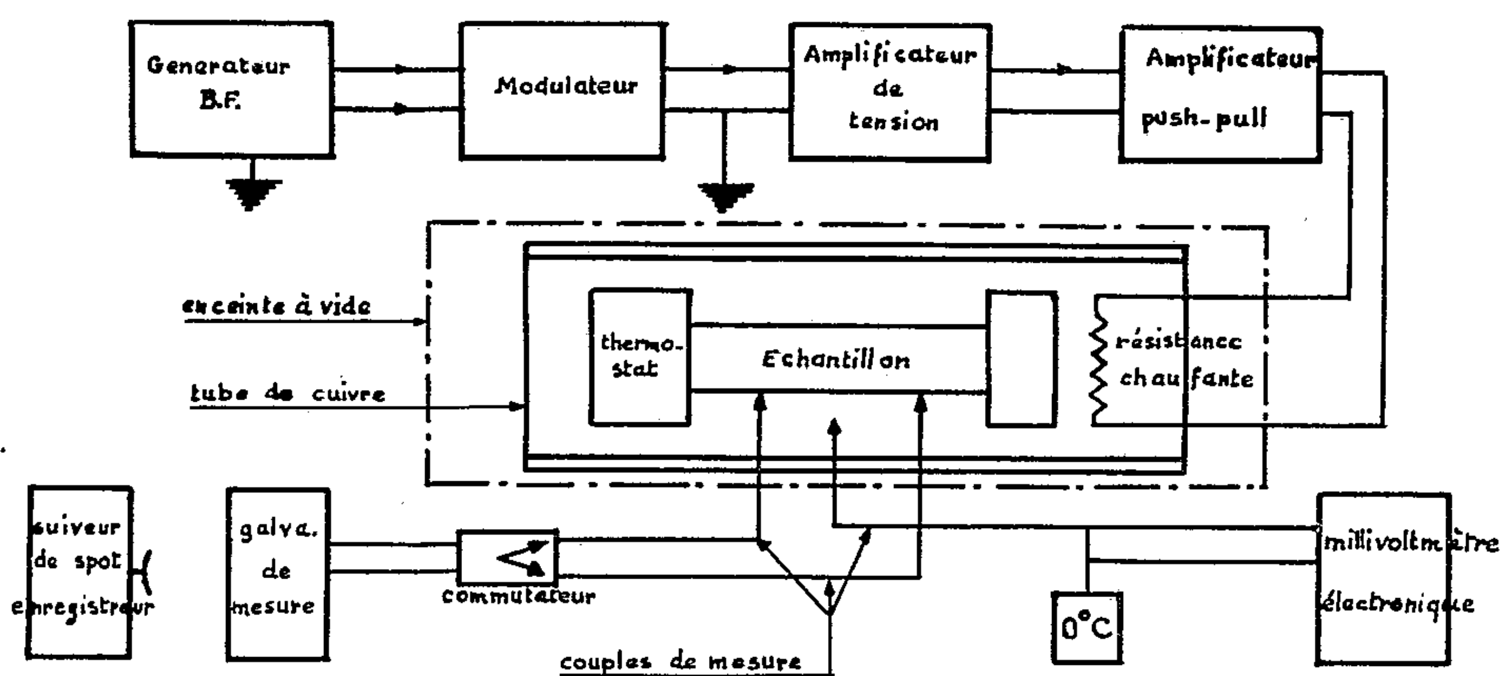


Fig. 2. — Schéma général.

Le modulateur est constitué par deux plaques de cuivre plongées dans de l'eau distillée. Le signal B. F. (1000 Hz) étant appliqué entre les plaques, la d. d. p. entre un point milieu théorique et un point qui décrit un cercle

dans le liquide, donne un signal modulé sans porteuse de période 60 ou 120 s. Les signaux sont enregistrés successivement (*fig.* 1).

4. *Résultats.* — A l'aide de la formule (1) et en utilisant la loi de Dulong et Petit pour les chaleurs spécifiques inconnues, nous obtenons à 300°K :

Échantillon.	D(cm².s⁻¹).	K(W.cm⁻¹ °C⁻¹).	Références K(W.cm⁻¹ °C⁻¹).
Pb	0,27 (0,26)	0,38	0,34 (1)
Si	0,62	1,10	1,45 (2), (3) et 1,48 (4)
Ge	0,31	0,51	0,57 (2), (5), (6)
InSb	0,18	0,21	0,21 (7), (8)
Mg_2Sn	0,044	0,07	0,08 (9)
Mg_2Ge	0,053	0,10	0,10 (10)

5. *Conclusion.* — Le silicium n'a pratiquement pas d'isotopes et les fluctuations de masse dues aux atomes étrangers jouent un grand rôle. L'échantillon étant assez impur, la valeur de K est plausible.

On voit que la méthode est applicable aux semi-conducteurs; les valeurs trouvées sont en accord avec celles publiées par ailleurs, dans les limites des erreurs (8 % environ).

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) JAEGER et DIESSELHORST, *American Institute of Physics Handbook*, 1957.
(2) CARRUTHERS, GEBALLE, ROSENBERG et ZIMAN, *Proc. Roy. Soc.*, A 238, 1957, p. 502.
(3) WHITE et WOODS, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 569.
(4) GEBALLE et HULL, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 846.
(5) ABELES, *J. Phys. Chem. Solids*, 8, 1959, p. 340.
(6) KETTEL, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, 1959, p. 52.
(7) STUCKES, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 427.
(8) KANAI et NII, *J. Phys. Chem. Solids*, 8, 1959, p. 338.
(9) BUSCH et SCHNEIDER, *Physica*, 20, 1954, p. 1084.
(10) TAVERNIER, *Thèse*, Paris, 1960.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'association du pyrrole avec la pyridine et ses dérivés méthylés. Étude par spectroscopie infrarouge.* Note (*) de MM. **Maurice Gomel** et **Paul Pineau**, présentée par M. Paul Pascal.

Les constantes d'association du pyrrole avec la pyridine, la méthyl-4 pyridine et la triméthyl-2.4.6 pyridine ont été déterminées par l'étude spectroscopique infrarouge de ces composés dissous dans le tétrachlorure de carbone.

Les associations intermoléculaires du pyrrole avec la pyridine ont été étudiées par diverses méthodes (1), en particulier par spectroscopie infrarouge (1), (2), Raman (3), ultraviolette (4), et, plus récemment, par résonance magnétique nucléaire (5).

L'objet du présent travail est de déterminer, par spectroscopie infrarouge, les constantes d'association relatives à des mélanges de pyrrole et de diverses pyridines, en solution dans le tétrachlorure de carbone, et d'utiliser leur valeur pour l'étude de ces mélanges par polarisation diélectrique (6).

Pour avoir des résultats correspondant à des concentrations voisines de celles utilisées dans nos études sur la polarisation diélectrique des mélanges, nous avons examiné des solutions chlorocarboniques de pyrrole et de pyridine dont la concentration en pyrrole était maintenue aux environs de 0,15 mole/l et dont la concentration en pyridine s'étendait de 0,15 à 0,75 mole/l, c'est-à-dire des solutions sensiblement plus concentrées que celles examinées habituellement par spectroscopie infrarouge.

Complexe étudié.	C_y^0 (mole/l).	C_z^0 (mole/l).	K (l/mole).
Pyrrole-pyridine : $K = 2,7 \pm 0,3$, $\Delta\nu = 245 \pm 20\ cm^{-1}$	0,156	0,148	2,70
	0,156	0,296	2,85
	0,156	0,593	2,60
	0,156	0,741	2,70
Pyrrole-méthyl-4 pyridine. $K = 4,1 \pm 0,4$, $\Delta\nu = 265 \pm 15\ cm^{-1}$	0,153	0,146	4,3
	0,153	0,219	3,8
	0,153	0,366	3,7
	0,153	0,439	4,3
	0,153	0,732	4,3
Pyrrole-triméthyl-2.4.6 pyridine : $K = 4,1 \pm 0,4$, $\Delta\nu = 300 \pm 10\ cm^{-1}$	0,153	0,228	4,05
	0,153	0,304	3,95
	0,153	0,380	4,05
	0,153	0,456	4,3
	0,153	0,608	(5,0)
	0,153	0,760	4,25

C_y^0 et C_z^0, concentrations initiales du pyrrole et des diverses pyridines;
K, constantes d'associations calculées pour des complexes du type 1-1;
$\Delta\nu$, abaissement de fréquence de la bande d'absorption du pyrrole associé aux diverses pyridines par rapport à la bande du pyrrole seul en solution dans le tétrachlorure de carbone.
Les mesures ont été effectuées à 25°C, à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 112, double passage, prisme de fluorure de lithium, fente spectrale : 10 cm^{-1} environ. L'épaisseur de la cellule était de 0,250 cm.

Pour tenir compte de l'association des molécules de pyrrole entre elles, nous avons déterminé les constantes d'association selon la méthode décrite par Fuson, Pineau et Josien (2). Les densités optiques ont été mesurées à 3 495 cm^{-1}, maximum de la bande d'absorption due aux vibrateurs NH des molécules du pyrrole non associées. Un léger recouvrement de cette bande par l'absorption due aux vibrateurs NH des molécules associées a été corrigé graphiquement. Les résultats sont groupés ci-dessus.

La valeur de la constante de formation du complexe pyrrole-pyridine est identique à celle indiquée par Fuson, Pineau et Josien (2). Les concentrations et, par suite, l'association du pyrrole avec lui-même, étant plus importantes, cette comparaison montre la validité de la méthode utilisée.

Nos résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Halleux (7), par spectroscopie infrarouge, pour les systèmes phénol-pyridine ($K = 42$), phénol-méthyl-4 pyridine ($K = 84$) et phénol-diméthyl-2.6 pyridine ($K = 78$).

La présence d'un groupement méthyle dans la méthyl-4 pyridine provoque l'exaltation de l'association avec le pyrrole et du déplacement de fréquence $\Delta\nu$. D'autre part, si l'on compare la triméthyl-2.4.6 pyridine à la méthyl-4 pyridine, on remarque un déplacement $\Delta\nu$ plus important, bien que la constante d'association soit pratiquement identique; on peut penser qu'interviennent des facteurs stériques.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) S. N. Vinogradov et R. H. Linnell, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 93.

(2) N. Fuson, P. Pineau et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 454 et 55, 1955, p. 464.

(3) P. Chiorboli et P. Manaresi, *Gazz. chim. Ital.*, 84, 1954, p. 269.

(4) V. M. Zezyulinskii, *Zhur. Fiz. Khim.*, 24, 1950, p. 1442.

(5) J. A. Happe, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 72.

(6) M. Gomel et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 252, 1961, (à paraître).

(7) A. Halleux, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 68, 1959, p. 381.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évolution de la distribution des cations dans la série des spinelles mixtes* (Mg, Co) Ga_2O_4. Note (*) de MM. **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la répartition des cations dans les spinelles mixtes par les méthodes usuelles de la diffraction des rayons X ne peut fournir que des résultats qualitatifs et partiels comme nous l'avons signalé dans le cas de la série (Mg, Cd) Ga_2O_4 ([1]). Le caractère indéterminé du système d'équations reliant les intensités des raies à la répartition entraîne l'impossibilité d'obtenir une solution complète du problème. L'indétermination peut cependant être levée, si utilisant plusieurs longueurs d'ondes convenablement choisies dans le domaine où la dispersion anormale est importante, on peut faire varier suffisamment les facteurs atomiques de structure des cations constituants.

L'étude préliminaire de la série $M^{II}Ga_2O_4$ (où M^{II} est Mn, Ni, Co, Zn) ([2]), en fonction de la longueur d'onde, nous a montré que la méthode est susceptible d'une application quantitative dans le cas des mixtes. Nous l'avons employée pour la série (Mg, Co) Ga_2O_4 en nous limitant aux deux longueurs d'ondes $NiK\alpha$ proche de la discontinuité du cobalt, et $AuL\alpha$ proche de la discontinuité du gallium.

Les spectres photographiques ont été obtenus en chambre de Debye-Scherrer à partir d'échantillons cylindriques soigneusement calibrés pour permettre les corrections d'absorption. $AuL\alpha_1$ a été isolée à l'aide d'un monochromateur. Les intensités ont été mesurées au microphotomètre relativement à l'intensité de la raie (440) insensible à la répartition, en se référant à l'étalon de noircissement imprimé sur chaque film; elles ont été mises sur la même échelle en tenant compte des facteurs de Lorentz et de polarisation, d'absorption, et de la variation de (440) avec la composition; nous avons dû tenir compte du facteur de température qui a été déterminé expérimentalement à partir du tracé de la courbe $\log I_c/I_0$ en fonction de $\sin^2\theta$ (I_c et I_0, intensités calculées et observées). La validité de ces corrections a été confirmée par l'étude des composés extrêmes $MgGa_2O_4$ et $CoGa_2O_4$ dont les répartitions ioniques sont connues et d'ailleurs analogues.

Les corrections de dispersion anormale ont été calculées d'après la formule approchée de Hönl ([3]).

La distribution des cations sur les sites $16d$ octaédriques et $8a$ tétraédriques pour un terme yMg $(1-y)$CoGa_2O_4 de la série s'exprime en fonction des taux d'inversion β_1, β_2, β du magnésium, du cobalt et du gallium; $\beta_1\beta_2\beta$ sont tels que $\beta = y\beta_1 + (1-y)\beta_2$.

Octaèdres 16 *d*.	Tétraèdres 8 *a*.
$(2-\beta)\mathrm{Ga} + y\beta_1\mathrm{Mg} + (1-y)\beta_2\mathrm{Co}$	$\beta\,\mathrm{Ga} + y(1-\beta_1)\mathrm{Mg} + (1-y)(1-\beta_2)\mathrm{Co}$.

La position de l'oxygène est fonction trigonométrique d'un paramètre u. Pour $MgGa_2O_4$ et $CoGa_2O_4$, $\beta_1 = \beta_2 = 80\ \%$, $u_1 = u_2 = 92^o$ et nous avons supposé pour les mixtes que u gardait cette valeur.

La représentation graphique est celle adoptée pour (Mg, Cd) Ga_2O_4 (1) où le facteur de structure F_c en fonction de β est décomposé en les contributions métalliques M_c et la contribution de l'oxygène Ox. M_c est une fonction linéaire de y, β_1, β_2, β. Les distributions des composés extrêmes sont représentées par les droites N_1I_1 et N_2I_2, celles d'un terme intermédiaire par les points P d'un parallélogramme ANBI, N ou I définissant la composition. Sur ce graphique à une valeur M_c donnée correspond un segment d'horizontale XY pour une composition y qui définit une infinité de distributions P (*fig.* 1) La résolution graphique se fait pour chaque

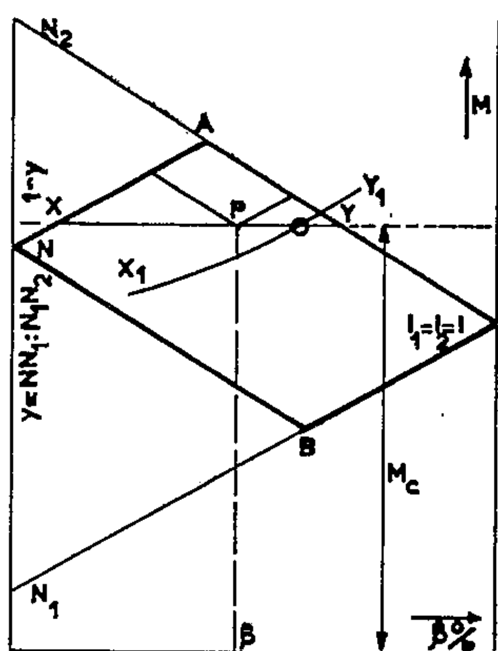


Fig. 1.

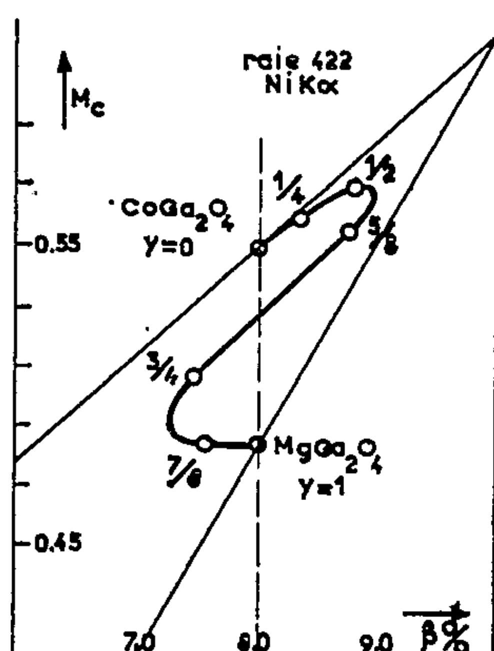


Fig. 2.

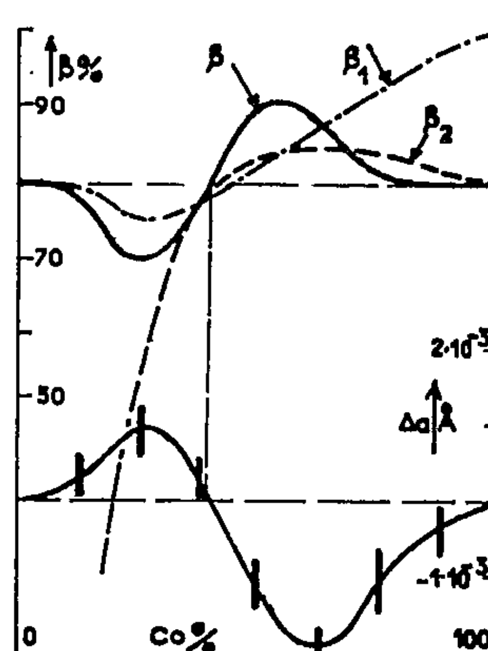


Fig. 3.

Fig. 1. — Représentation graphique d'une raie à contribution tétraédrique.

Fig. 2. — Résultat moyen de la résolution graphique.

Fig. 3. — Relation entre les écarts Δa_0 à la loi de Végard et la répartition.

raie en transportant l'horizontale X_0Y_0 correspondant à $AuL\alpha_1$ sur le graphique correspondant à $NiK\alpha$. L'intersection de la transformée X_1Y_1 de X_0Y_0 avec XY est le point cherché. Compte tenu de la dispersion expérimentale on obtient pour chaque couple de graphiques $NiK\alpha$ et $AuL\alpha_1$ des domaines d'intersection : les parties communes de ces domaines pour les raies (222), (400) et (422) étudiées sont indiquées sur la figure 2 représentant (422) $NiK\alpha$.

La distribution varie donc en fonction de la concentration y en l'un des métaux divalents qui ne sont pas substituables à proprement parler, la substitution s'accompagnant d'un changement de site. A faible concentration le cobalt occupe presque exclusivement les tétraèdres et sa tendance tétraédrique l'emporte sur celle du gallium ($\beta_{min} = 70\ \%$), le composé est plus normal. Ceci est conforme aux résultats obtenus par Schmitz-Dumont (3) à partir des spectres de réémission. A forte concentration la tendance octaédrique du cobalt prévue par Mac Lure (4) se manifeste et

se superpose à la tendance tétraédrique du gallium, le mixte est plus inverse ($\beta_{max} = 90$ %). Le rôle du magnésium semble mineur.

A la précision de 10^{-3} Å près la maille suit la loi de Végard, comme le laissaient prévoir les travaux de Romeijn ([5]) suivant lesquels cette loi est respectée quand les composés extrêmes ont même distribution. Mais des mesures différentielles montrent des écarts (*fig.* 3) non négligeables. La courbe recoupe la droite de Végard pour la composition pour laquelle le taux d'inversion du mixte est égal à celui des extrêmes. La relation existant entre la maille et la distribution pour une série isomorphe $M^{II} M_2^{III} O_4$, M^{III} étant le cation commun, indiquée par Verwey ([6]), peut être transposée au cas du mixte étudié. Le rétrécissement de 0,7 % du composé inverse par rapport au composé normal, est presque quantitativement respecté dans les variations du taux d'inversion du mixte de chaque côté de la valeur moyenne de 80 %.

Il semble bien, d'après cette étude, que les caractères covalents des métaux, ou leur préférence pour un type de site, doivent tenir compte de la concentration, facteur supplémentaire dont les études théoriques jusqu'à présent n'avaient pas révélé l'influence.

(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) M. Huber, *J. Chim. Phys.*, 57, n° 3202, 1960, p. 227.
([2]) J. Goffin, N. Baffier et M. Huber, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2744.
([3]) O. Schmidtz-Dumont, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 295, 1958, p. 1-35.
([4]) D. S. Mac Lure, *J. Phys. Chim. Solids*, 3, 1957, p. 311-317.
([5]) F. C. Romeijn, *Philips Res. Rep.*, 8, 1953, p. 342.
([6]) E. J. Verwey et E. L. Heilmann, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 174-180.

(*E. N. S. C. P., Laboratoire de Chimie minérale B,* 11, *rue Pierre-Curie, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductibilité du nitrate d'argent dans la diméthylformamide.* Note (*) de M. **Henri Chateau** et Mlle **Marie-Claude Moncet**, présentée par M. Georges Champetier.

En vue de déterminer le potentiel normal de l'électrode d'argent dans la diméthylformamide (DMF) on a mesuré la conductibilité du nitrate d'argent en solution dans ce solvant. Ames et Sears [1] ont étudié la conductibilité de nombreux sels alcalins et en particulier les nitrates dissous dans la DMF à 25° C. Ces auteurs mettent en évidence une dissociation incomplète des nitrates de sodium et de potassium dont les constantes de dissociation K sont respectivement 2,3 et $4,3.10^{-2}$. Nos mesures de F. E. M. sur des piles contenant $AgNO_3$ en solution dans la DMF suggèrent que ce sel n'y est pas entièrement dissocié. Ce phénomène serait donc général aux nitrates.

Les mesures de conductibilité ont été faites sous atmosphère d'azote pur avec un conductimètre Philips en comparant la résistance de la cellule à celle d'une résistance ohmique approximative équivalente et calibrée à 0,2 %. Les mesures effectuées à 50 ou 1000 Hz sont identiques.

La DMF pure du commerce est préalablement séchée sur de la potasse caustique puis distillée sous un vide de 15 mm Hg (49,5°C). Seules les ractions de cœur sont conservées. La densité D = 0,9447 ± 0,0002 et l'indice de réfraction $n_D^{25} = 1,4280 \pm 0,0005$ mesurés à 25°C sont très voisins des valeurs D = 0,9445 et $n_D^{25} = 1,4269$ publiées par Ruhoff et Reid [2]. La viscosité $\eta = 8,02.10^{-3}$ poise est très légèrement supérieure à la valeur $7,96.10^{-3}$ poise déterminée par Ames et Sears. La teneur en eau du produit distillé, dosée par la méthode de Fisher est inférieure à 0,005 %. La conductibilité spécifique a varié, suivant les essais de 0,7 à $2,5.10^{-7}$ mho.

D'après Leader et Gormley [3], la constante diélectrique mesurée pour une fréquence de 10 MHz est 36,71 à 25° C. Nos mesures effectuées avec un « multidekameter DK 06 » ont donné, pour la même fréquence, la valeur 37,0 ± 0,5 en accord satisfaisant avec les auteurs cités.

Des expériences complémentaires ont montré que cette valeur est indépendante de la fréquence entre 50 et 1000 Hz. N'ayant constaté aucune variation sensible de ε avec la fréquence, on a adopté pour les calculs la valeur de Leader et Gormley qui paraît la plus précise.

Les solutions de nitrate d'argent dans la DMF ne se conservent pas en raison d'une réduction lente en argent métal. Il est cependant possible d'effectuer des mesures reproductibles dans la demi-heure qui suit leur préparation.

On a reporté sur la figure 1 la conductibilité équivalente molaire en fonction de $\sqrt{C}$ où C est la concentration en molécules-grammes par litre.

Aux concentrations étudiées, inférieures à 5.10^{-3}M, on obtient sensiblement une droite permettant de déterminer par extrapolation une valeur approximative de la conductibilité équivalente limite Λ_0. La pente expérimentale de la droite est 591. Si la dissociation était complète, la pente de cette droite calculée d'après l'équation de Kohlrausch-Onsager : $\Lambda_0 - (98{,}3 + 0{,}716\,\Lambda_0)\sqrt{C}$ serait 162,8.

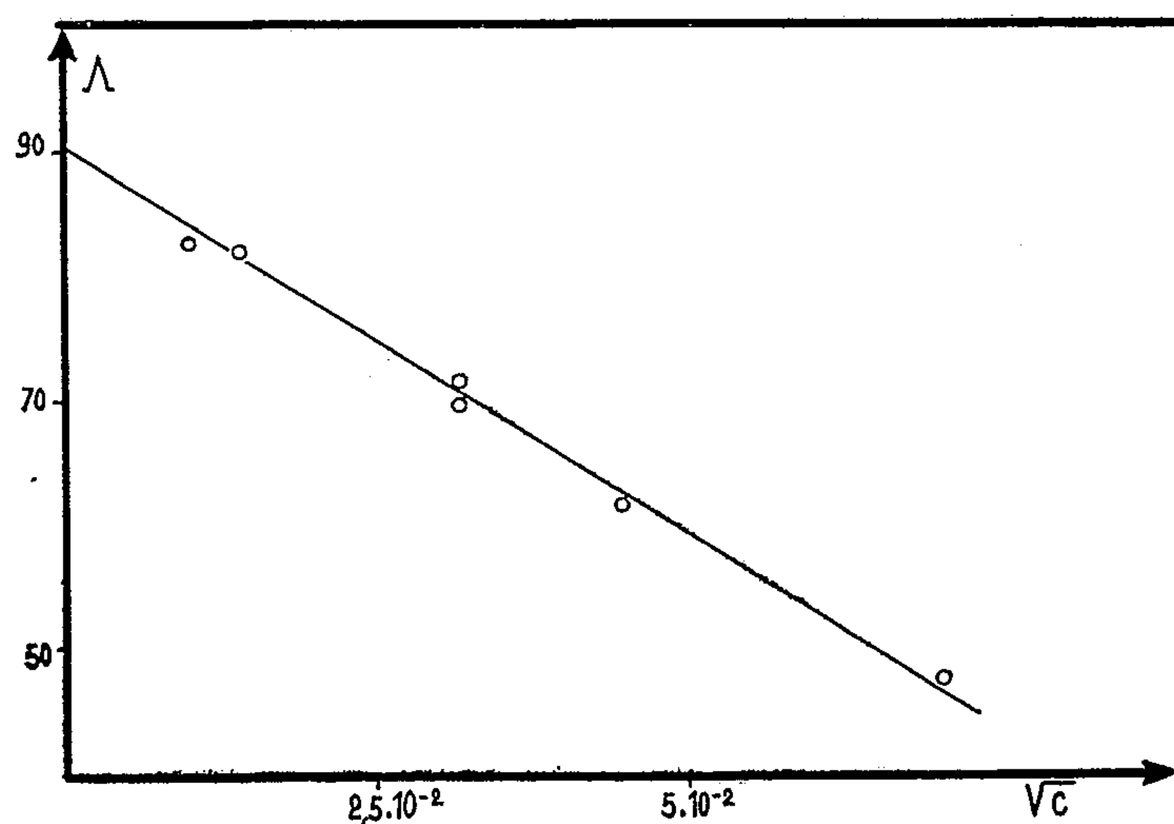


Fig. 1.

La différence très nette entre la pente expérimentale et la pente d'Onsager doit être interprétée comme le résultat d'une dissociation incomplète du nitrate d'argent. Dans ces conditions, on peut appliquer la technique de Fuoss et Kraus ou celle de Shedlovsky pour calculer la constante de dissociation K. Selon Shedlovsky ([4]) on a reporté sur la figure 2 les variations de $(1/\Lambda S(Z))$ en fonction de $C\Lambda y^2 S(Z)$ où

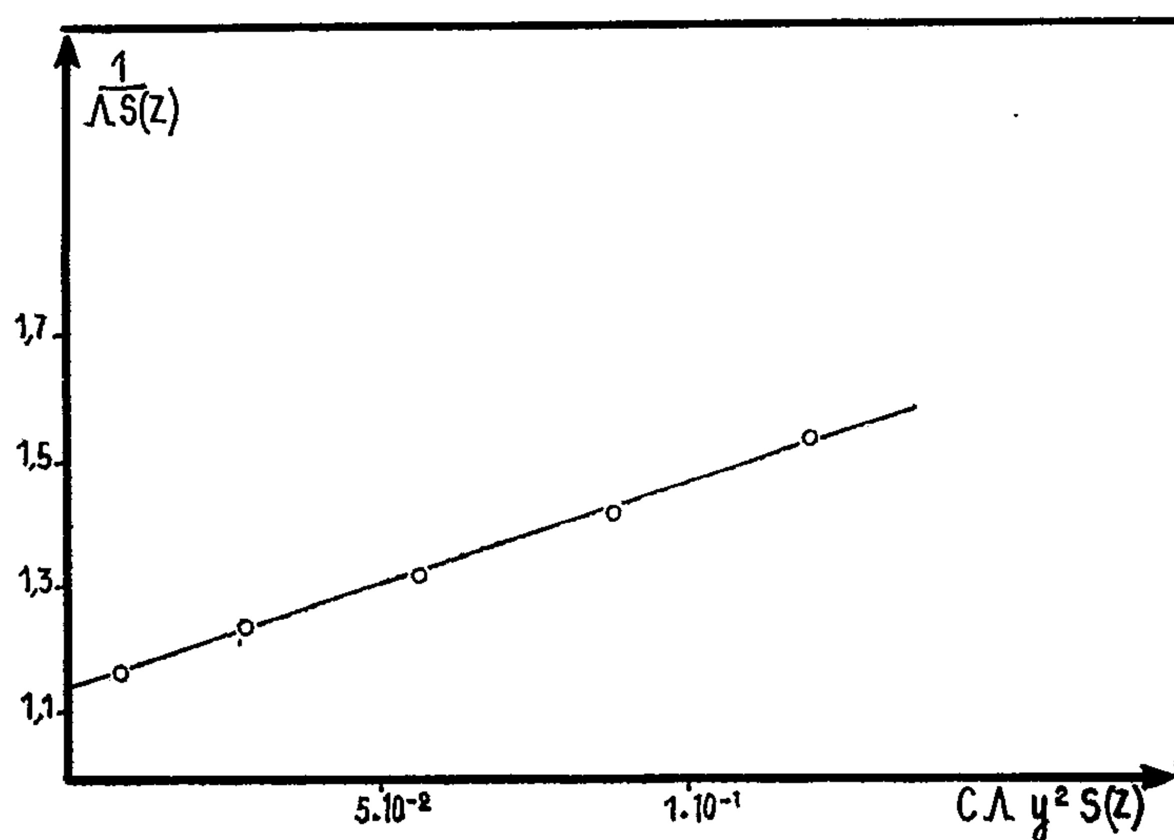


Fig. 2.

$Z = (A\sqrt{C\Lambda}/\Lambda_0^{3/2})$, A étant la pente d'Onsager. La fonction S(Z) est égale à $1 + Z + Z^2/2 + Z^3/8\ldots$ le terme en Z^3 étant souvent négligeable, y est le coefficient d'activité du nitrate d'argent dissocié calculable en solution diluée par $\log y = -B\sqrt{C\alpha}/(1 + D\sqrt{C\alpha})$ où $B = 1{,}594$ pour la DMF et $D \simeq 1{,}00$ en adoptant la valeur 2 Å pour la plus petite distance d'approche $NO_3^- - Ag^+$. α, le coefficient de dissociation est égal à $(\Lambda/\Lambda_0)S(Z)$.

Avec ces coordonnées on doit obtenir une droite de pente $1/K(\Lambda_0)^2$ coupant l'axe des ordonnées à la valeur $1/\Lambda_0$.

Il faut opérer par approximations successives jusqu'à ce que la valeur Λ_0 obtenue soit identique à celle introduite dans les calculs. En fait, deux cycles de calculs sont généralement suffisants.

Nous avons effectivement obtenu une droite pour tout l'intervalle de concentrations étudié, ce qui conduit à $\Lambda_0 = 87{,}7$ et $K = 3{,}94 \cdot 10^{-3}$. Pour 10^{-4}M, α est égal à 0,972 et pour $4{,}9 \cdot 10^{-3}$M, $\alpha = 0{,}614$. La théorie de Bjerrum sur les associations d'ions permet le calcul de la plus petite distance d'approche a des ions, à partir de la constante de dissociation du sel. Cette théorie a été modifiée (Bjerrum-Fuoss) puis reprise par Fuoss ([5]). On aurait $1/K = 4\,\pi N a^3 e^b/3\,000$ où N est le nombre d'Avogrado et $b = e/a\varepsilon kT$, k étant la constante de Boltzmann et e la charge de l'électron. En appliquant cette théorie au nitrate d'argent en solution dans la DMF, on obtient $a = 1{,}5$ Å. L'ion argent anhydre a un rayon de 1,13 Å. Dans l'ion nitrate, à symétrie plane ternaire, la distance N — O est de 1,22 Å. Si l'on prend comme « plus petit rayon » de NO_3^- le rayon du cercle inscrit dans le triangle ayant les oxygènes pour sommet, on obtient 0,61 Å. La plus petite distance d'approche pour les ions anhydres serait donc de 1,74. Bien que la théorie de Fuoss conduise à une valeur un peu inférieure, il est probable que les ions Ag^+ et NO_3^- ne sont pas solvatés par la DMF, ce qui expliquerait la lenteur de la dissolution de NO_3Ag dans ce solvant.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) D. P. Ames et P. G. Sears, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 59.
(2) J. R. Ruhoff et E. E. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 402.
(3) G. R. Leader et J. F. Gormley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5371.
(4) T. Shedlovsky, *J. Franklin Inst.*, 225, 1938, p. 739.
(5) R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5059.

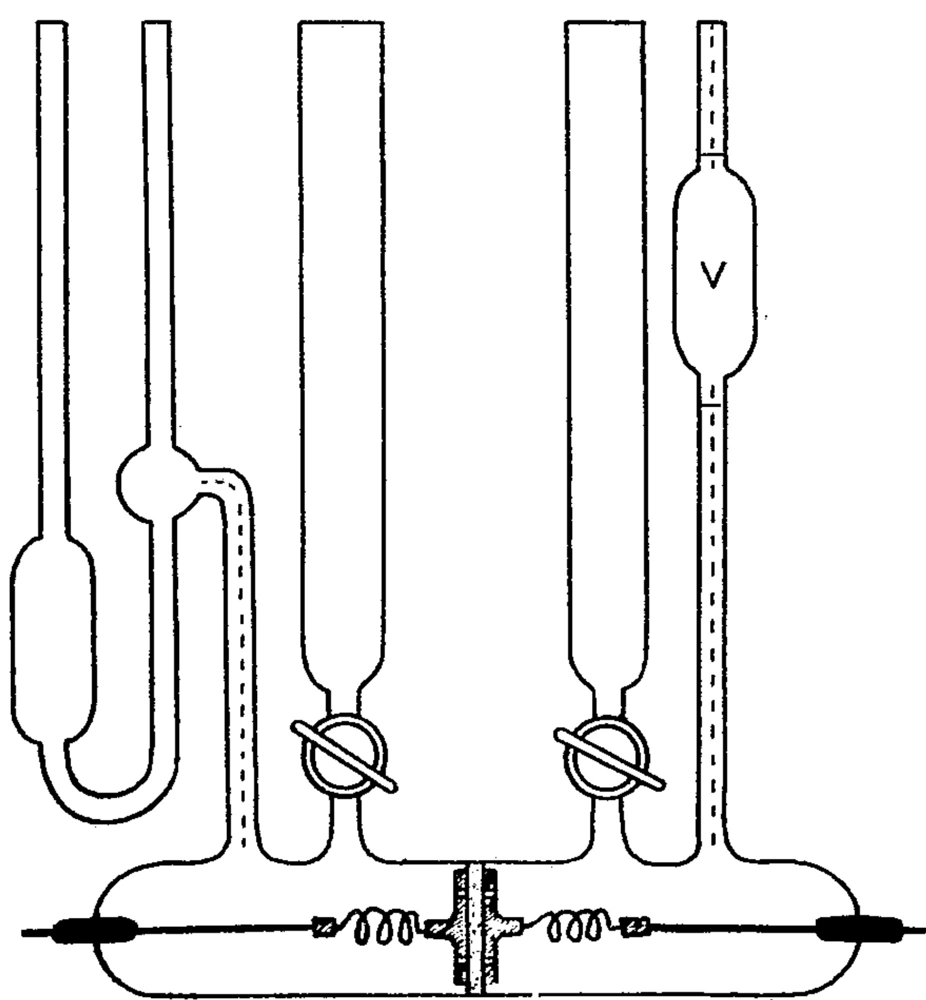
(*Laboratoire de Recherches,*
30, *rue des Vignerons, Vincennes, Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Potentiel d'écoulement et électroosmose en milieu hydrocarbure.* Note (*) de M. **Jean Briant**, présentée par M. Paul Pascal.

Les potentiels d'écoulement en milieu hydrocarbure peuvent être très élevés, il s'ensuit qu'il peut se créer un phénomène d'électroosmose en sens inverse de l'écoulement qui peut diminuer le débit. Cette diminution de débit permet aussi de déterminer un minimum d'épaisseur de la double couche électrique.

Nous avons étudié l'écoulement de solutions de dioctylsulfosuccinate d'aluminium dans du pétrole lampant au travaux d'un diaphragme de verre fritté. (Le pétrole lampant est un mélange d'hydrocarbures, fraction de distillation de pétrole brut, dont le point d'ébullition se situe aux environs de 150°C).

Nous avons utilisé pour cela une cellule en U, de même principe que celles que nous avons utilisées pour des expériences d'électroosmose ou de potentiel d'écoulement [1], [2], [3]. Des modifications avaient cependant



été apportées aux « branches » du tube en U pour permettre la détermination du temps d'écoulement d'un volume V donné de liquide (*fig.* 1). Nous avons constaté que le temps d'écoulement était plus court, lorsque des électrodes d'acier inoxydable, placées de part et d'autre du diaphragme étaient reliées, que lorsqu'elles ne l'étaient pas. Ce phénomène s'explique par le fait qu'en écoulement en « court circuit » le potentiel d'écoulement ne peut se créer (du moins dans un tube capillaire, car dans un diaphragme, nous le verrons, toutes les tensions internes ne sont pas supprimées), et qu'en circuit ouvert, au contraire, il est assez élevé pour diminuer sensiblement

le débit. Dans cette Note nous présentons des résultats de diminution de débit obtenus expérimentalement, et nous les comparons à celles que permettraient de prévoir des résultats d'expériences d'électroosmose ou de potentiel d'écoulement. Nous verrons ensuite comment ces résultats permettent de déterminer un minimum d'épaisseur de la double couche.

Le débit de liquide, sous l'effet d'un gradient de pression dans un capillaire où règne un champ électrique E peut s'écrire [2]

$$Q = \frac{\pi P R^4}{8 \eta L} - KE,$$

où $\pi P R^4 / 8 \eta L$ est le « débit Poiseuille », P est la différence entre les pressions aux extrémités du capillaire de rayon R et de longueur L, η est la viscosité du liquide.

KE est le débit électroosmotique sous l'effet du champ E.

K se détermine par une expérience d'électroosmose. Si l'on appelle P_0 la pression d'équilibre atteinte avec le champ E_0 dans une électroosmose en tube en U, on a

$$K = \frac{1}{E_0} \frac{P_0 R^4}{8 \eta L}.$$

Le potentiel E*p*, correspondant à la pression P, crée dans le capillaire un champ E*p*/L et le débit prend la valeur

$$Q = \frac{\pi R^4}{8 \eta L} \left(P - \frac{Ep}{E_0 L} P_0 \right).$$

La diminution de débit, en valeur relative est donc $(Ep/E_0 L)(P_0/P)$.

Des expériences d'électroosmose et de potentiel d'écoulement dans une même cellule nous ont permis de déterminer cette valeur pour différentes solutions (*voir* tableau I). Des mesures de temps d'écoulement avec élec-

TABLEAU I.

Sel d'aluminium (C. % en poids).	P.	E*p*.	P_0.	LE_0.	$100 \frac{Ep}{LE_0} \frac{P_0}{P}$,	Temps d'écoulement du volume V: en circuit fermé (s.).	Temps d'écoulement du volume V: en circuit ouvert (s).	Écart.	Dimin. du débit (%).
0,019....	1	21	0,33	300	2,3	229,8	232,5	2,7	1,17
0,064....	1	10,8	1,15	300	4,2	237,3	241,7	4,4	1,85
0,089....	1	8,6	1,24	300	3,6	236,3	240,8	4,5	1,87
0,507....	1	2,5	1,8	300	1,5	244,8	247,7	2,9	0,93
1,0.....	1	1,49	1,89	300	0,9	233,6	244,9	1,3	0,56
4.......	1	0,37	2,02	300	0,25	269,05	269,45	0,4	0,15

trodes reliées par un fil conducteur et électrodes non reliées, nous ont donné les valeurs figurant aussi sur le tableau I. Les écarts obtenus entre les mesures sont bien significatifs car les mesures faites dans une enceinte bien régulée thermiquement étaient reproductibles à 2/10e de seconde près et les résultats du tableau représentent la moyenne d'au moins quatre

mesures sucessives. La diminution de débit mesurée est du même ordre de grandeur, mais cependant systématiquement inférieure à celle prévue théoriquement. Ceci est attribuable, pensons-nous, au fait que les expériences ont été faites avec un diaphragme poreux et non un capillaire. En court-circuitant les électrodes, on ne supprime pas toutes les tensions électriques internes parce que les pores n'ont pas une configuration régulière.

Cette expérience n'en démontre pas moins, que dans les capillaires isolants, avec des liquides ionisables, la loi de Poiseuille n'est plus pleinement vérifiée ?

La diminution de débit permet de déterminer un minimum d'épaisseur de la double couche. En effet le débit est diminué, parce que la couche mobile (considérée par hypothèse simplificatrice comme un feuillet unique) est ralentie par le potentiel d'écoulement. Supposons celui-ci assez fort pour l'immobiliser complètement : en ce cas, si l'on appelle e l'épaisseur de la double couche, le débit deviendra $[P (R - e)^4/8 \eta L]$. La diminution de débit serait donc en valeur relative et par approximation : $(4 e/R)$. Une diminution de débit de 2 % dans notre cellule, où le rayon des pores était d'environ 5 μ, correspondait à un minimum de 0,025 μ pour e. Ce nombre est très inférieur aux résultats trouvés par d'autres méthodes ([2]), ([3]); mais ceci est normal, la couche mobile n'est jamais immobilisée, à cause de la conductivité du sein du liquide, ou de la conductivité superficielle du diaphragme, le potentiel d'équilibre est atteint bien avant l'immobilisation de la couche mobile. C'est donc un minimum très inférieur à la réalité, mais qui permet quand même de se faire une idée de l'ordre de grandeur, qu'on peut trouver dans ces milieux pour l'épaisseur de la double couche.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) J. Briant, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2693.

(2) J. Briant, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2924.

(3) J. Briant, *Comptes rendus*, 252, 1960, p. 2699.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observations sur la déformation de l'aluminium et du cuivre par torsion aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Donald Hardwick**, **W. J. Mc Gregor Tegart**, **Claude Rossard** et **Paul Blain**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais de torsion sur l'aluminium et le cuivre montrent une différence marquée dans le comportement de ces métaux à la déformation à chaud. L'évolution de la structure accompagnant la déformation se produit, pour l'aluminium par évolution entre l'écrouissage et formation de sous-grains; pour le cuivre par évolution entre l'écrouissage et recristallisation.

Par des essais de torsion sur l'acier à températures élevées, certains d'entre nous [1], [2], ont observé que la courbe couple-nombre de tours montrait un maximum dans sa partie initiale, suivi par un état de régime pour lequel le couple est indépendant de la déformation. Par trempe des éprouvettes, ils ont montré qu'à l'état de régime les grains d'origine étaient remplacés par de nouveaux grains équiaxes. Des essais sur échantillons d'aluminium de haute pureté et de cuivre O. F. H. C. ont été effec-

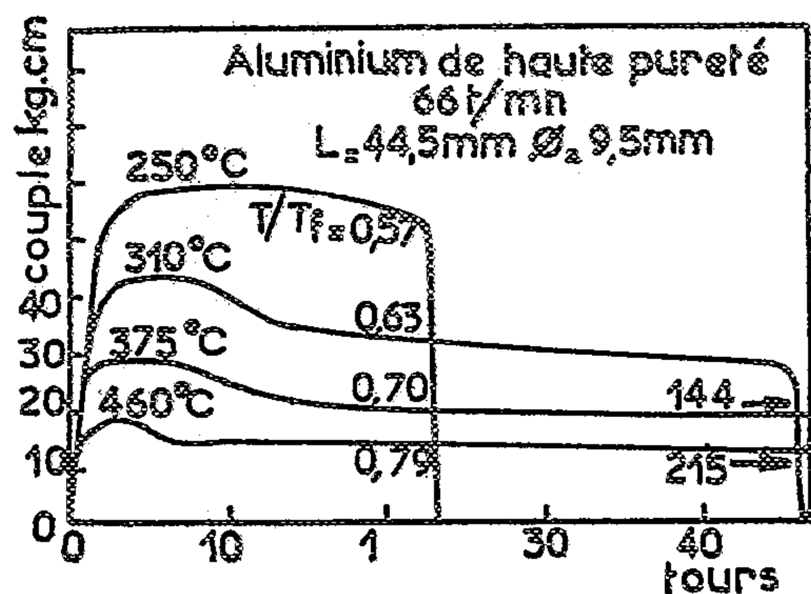


Fig. 1.

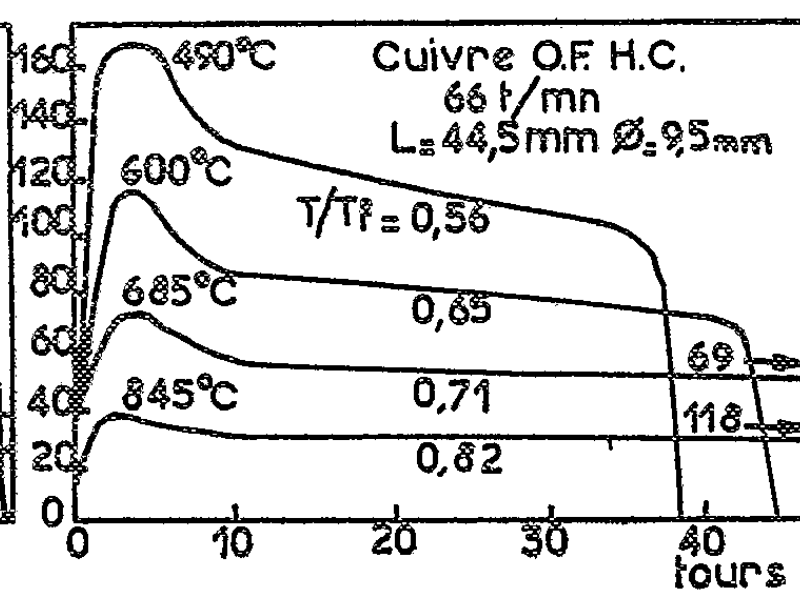


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes couple-torsion pour l'aluminium de haute pureté déformé à 66 t/mn et diverses températures.

Fig. 2. — Courbes couple-torsion pour le cuivre O. F. H. C. déformé à 66 t/mn et diverses températures.

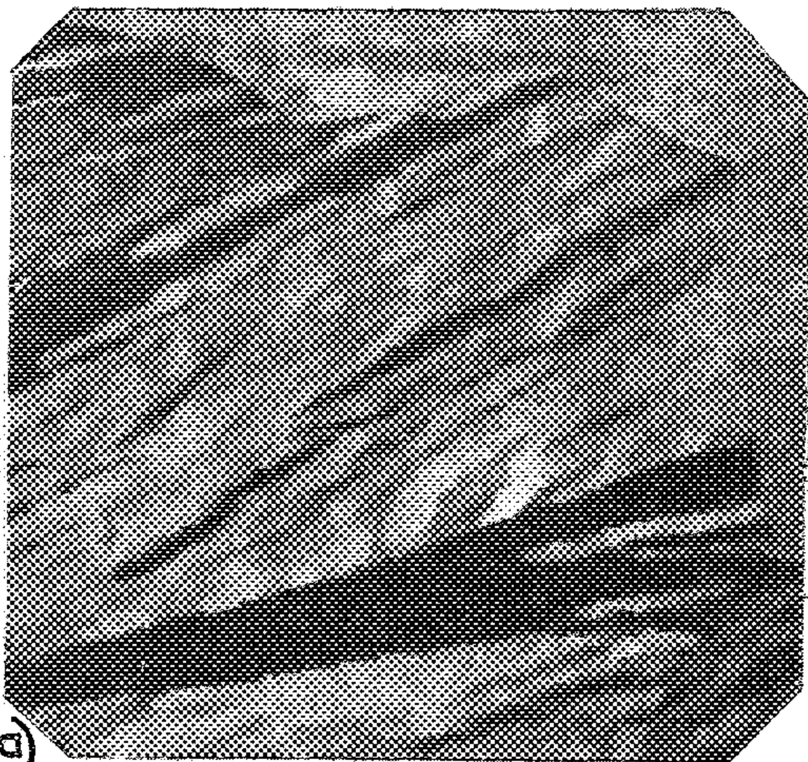
Sections longitudinales d'éprouvettes déformées de quantités variables à 66 t/mn et trempées rapidement.

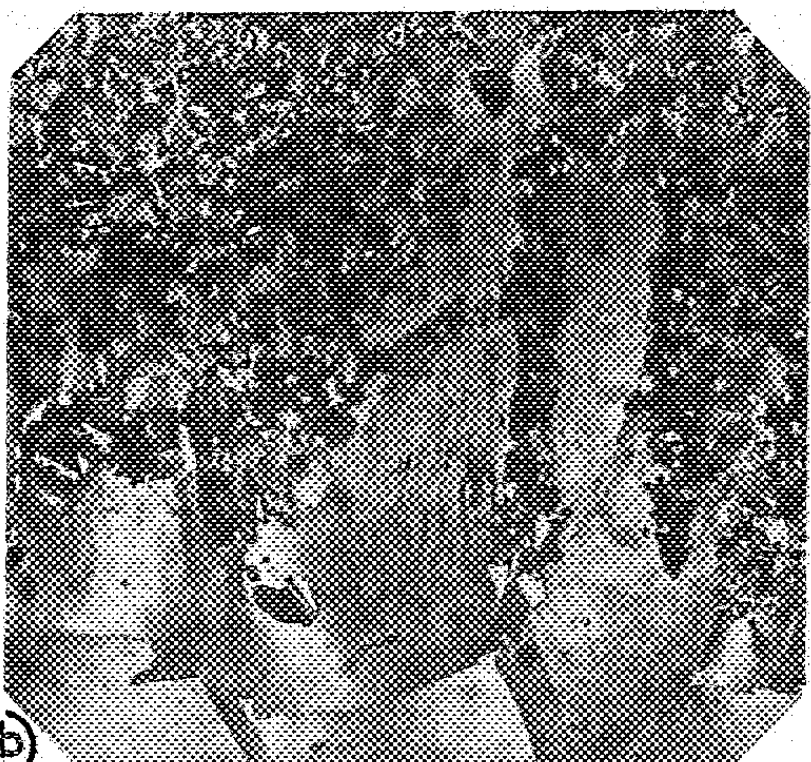
tués sur une machine IRSID déjà décrite [1] et sur une machine de l'Université de Sheffield, qui est une modification de celle due à Hughes [3]. Les courbes des figures 1 et 2 ont une forme différente pour les deux métaux, bien que se rapportant à des températures équivalentes de 0,55 à 0,8 T_f environ, T_f étant la température absolue de fusion. Dans le cas du cuivre, le pic initial est très prononcé et un état de régime est atteint après 5 à 10 tours. Par contre, dans le cas de l'aluminium, le pic n'apparaît pas aux températures les plus basses et il est faible aux plus hautes températures.

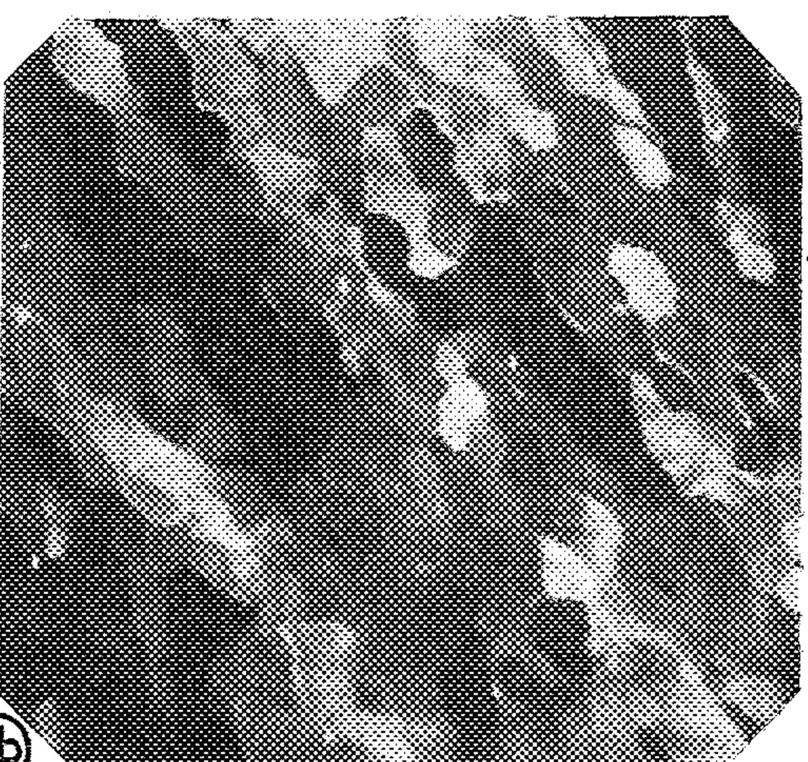
Fig 3

Fig 4


a)


a)


b)


b)


c)

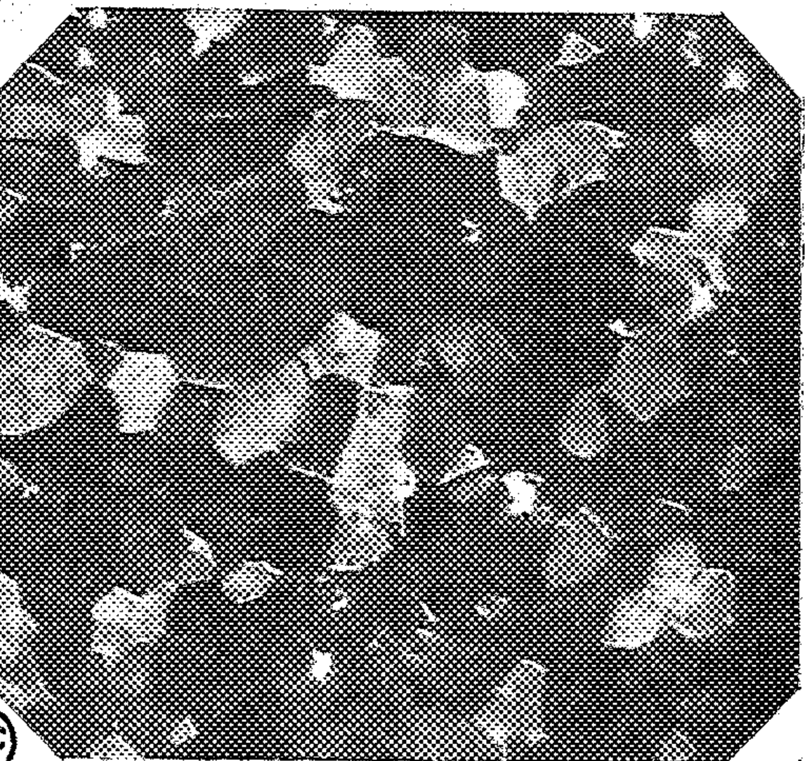

c)

Fig. 3. — Cuivre O. F. H. C. à 670°C.

(*a*) Surface de l'éprouvette. Maximum de la courbe couple-torsion (G × 375).
(*b*) Centre de l'éprouvette. Début de l'état de régime (G × 66).
(*c*) Centre de l'éprouvette après rupture (G × 375).

Fig. 4. — Aluminium de haute pureté à 375°C.

(*a*) Centre de l'éprouvette. Maximum de la courbe couple-torsion (G × 66).
(*b*) Surface de l'éprouvette. Maximum de la courbe couple-torsion (G × 375).
(*c*) Centre de l'éprouvette après rupture (G × 375).
Polissage électrolytique et attaque anodique. Examen en lumière polarisée.

Des micrographies typiques de sections longitudinales d'éprouvettes de cuivre déformées à 0,7 T_f (670°C) sont montrées dans la figure 3. La figure 3 (*a*), prise au voisinage de la surface d'une éprouvette trempée au maximum de la courbe couple-déformation, montre les grains originaux déformés avec de petits grains recristallisés qui se forment le long des joints de grain ou de macle et dans des régions déformées. La figure 3 (*b*), prise au voisinage du centre d'une éprouvette trempée au début de l'état de régime, montre que la recristallisation s'est avancée presque jusqu'au centre de l'éprouvette et que vers la surface les grains d'origine ont été complètement remplacés par des grains fins et équiaxes. Dans une éprouvette trempée après rupture, la structure est entièrement constituée par des grains fins et équiaxes [*fig.* 3 (*c*)].

Des micrographies typiques de sections longitudinales d'éprouvettes d'aluminium déformées à 0,7 T_f (375°C) sont montrées dans la figure 4. La figure 4 (*a*), prise au voisinage du centre d'une éprouvette trempée au maximum de la courbe couple-déformation montre que des sous-grains typiques ont été formés à l'intérieur des grains. La structure des grains d'origine à la surface a été modifiée de telle sorte que les joints de grain ne peuvent pas être clairement distingués [*fig.* 4 (*b*)]. La figure 4 (*c*), prise au voisinage du centre d'un échantillon trempé après rupture, montre que la structure d'origine a été complètement brisée en sous-grains qui ont l'apparence de grains fins et équiaxes.

Les présents résultats suggèrent que la structure équiaxe typique des métaux travaillés à chaud peut se produire, soit par évolution entre écrouissage et formation de sous-grains, soit par évolution entre écrouissage et recristallisation.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) C. ROSSARD et P. BLAIN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2178; *Revue de Métallurgie*, 55, 1958, p. 573.
(2) C. ROSSARD et P. BLAIN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2579; *Revue de Métallurgie*, 56, 1959, p. 285.
(3) D. E. R. HUGHES, *J. Iron Steel. Inst.*, 170, 1952, p. 214.

(*Département de Métallurgie de l'Université de Sheffield, Angleterre et Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Évolution de certaines bandes d'absorption infrarouge, pour les amidons à différentes teneurs en eau.* Note (*) de Mme **Olga Yovanovitch**, présentée par M. Georges Champetier.

Examen par spectrographie infrarouge des amidons de blé, maïs, riz, pomme de terre et arrow-root. Certaines bandes d'absorption évoluent lorsque la teneur en eau varie. La classification des amidons d'après cette évolution est analogue à celle que donne les clichés de diffraction de rayons X.

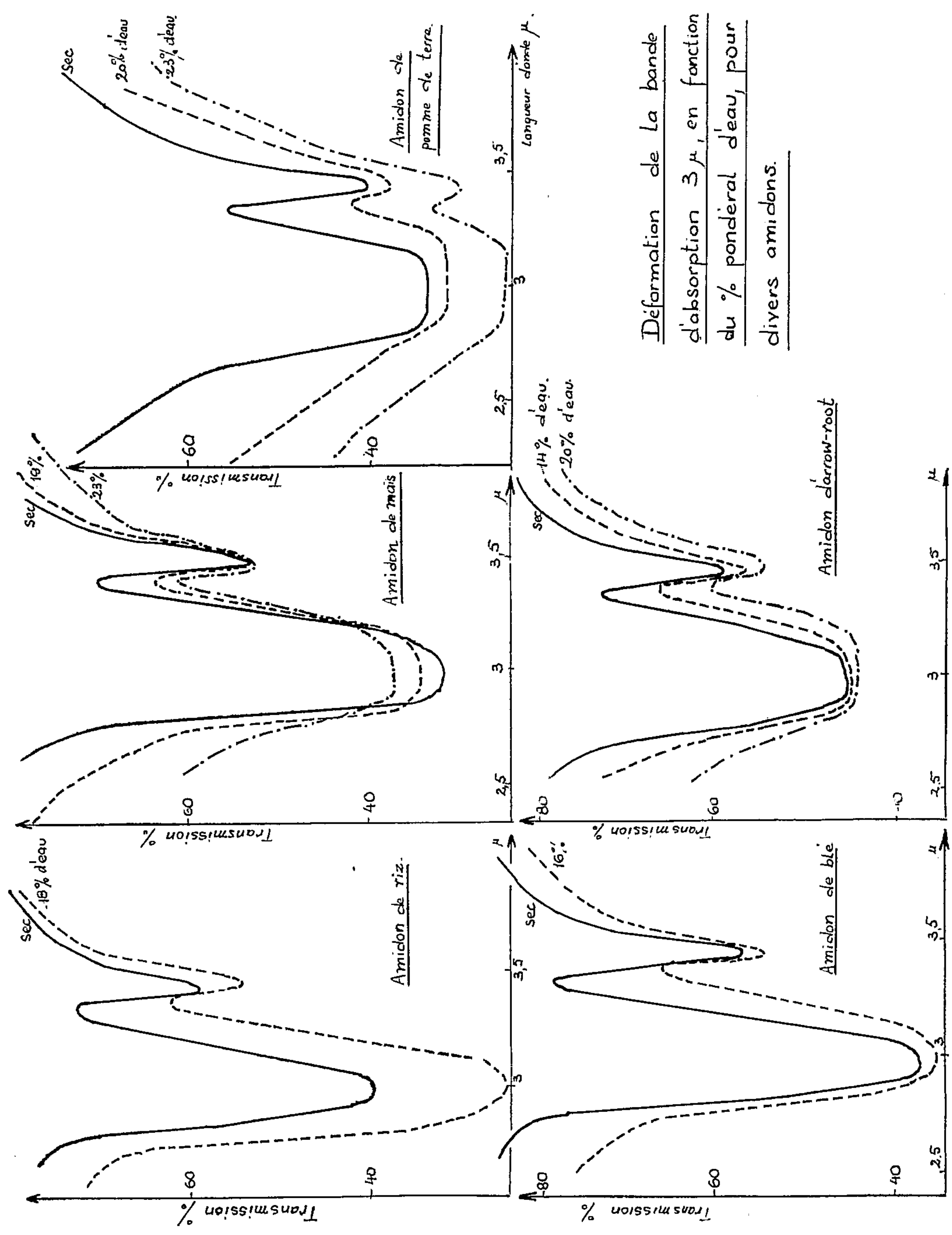
Un certain nombre d'amidons ont été examinés à l'aide d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer 21 », double faisceau. La poudre d'amidon, broyée au préalable, mêlée ensuite intimement à un dispersant organique, est étalée et serrée entre deux disques transparents dans les domaines de longueurs d'onde considérés : F_2Ca pour $1\,\mu < \lambda < 8\,\mu$ et ClNa pour $7{,}5\,\mu < \lambda < 15\,\mu$ (le prisme du spectrophotomètre étant de même nature que les disques employés).

Deux dispersants ont été utilisés : la vaseline, dont les bandes d'absorption propres se situent à 3,44, 3,5, 6,84, 7,25, 13,7 et 13,9 μ, pour $5{,}5\,\mu < \lambda < 6{,}5\,\mu$ et $7{,}5\,\mu < \lambda < 15\,\mu$, l'hexachlorobutadiène, dont les bandes d'absorption propres se situent à 6,12, 6,2, 6,4, 8,56 μ et au-delà, pour $1{,}25\,\mu < \lambda < 5{,}5\,\mu$. Ce choix permet l'observation des différentes bandes, dues à OH et à l'eau, les seules auxquelles nous portions intérêt. Les bandes d'absorption situées à 3, 4,75 et 6,15 μ ont particulièrement retenu notre attention.

Spectres des amidons secs. — Dans le domaine des vibrations de valence, on constate l'absence totale de la bande des hydroxyles libres. Par contre, les liaisons inter- et intramoléculaires entre hydroxyles, sont à l'origine d'une bande des OH liés, située à 3 μ. Cette bande est assez aiguë, pour les amidons de riz, blé et maïs, plus large et moins intense pour les amidons d'arrow-root et de pomme de terre. A 4,75 μ se situe une bande large, très faible, caractéristique des molécules d'eau; à 6,15 μ une bande d'absorption des hydrates. Entre 8,5 et 11,5 μ l'amidon de maïs présente une large bande qui paraît être due à la juxtaposition de quatre bandes, situées à 8,7, 9,3, 10,2 et 10,8 μ. L'attribution de celles-ci n'a pas été effectuée.

Spectres des amidons humides. — L'humidification par un séjour variable en atmosphère saturée en vapeur d'eau, affecte les trois bandes, situées à 3, 4,75 et 6,15 μ.

Bande à 3 μ. — La position du maximum d'absorption reste inchangée. Par contre, la partie de la bande, correspondant à $\lambda < 3\,\mu$, subit une altération croissante, quand le taux d'humidité augmente. Le fond de la bande s'élargit et s'aplatit, son origine se déplace vers les faibles longueurs d'ondes,



Déformation de la bande d'absorption 3 μ, en fonction du % pondéral d'eau, pour divers amidons.

jusqu'à 2,2 μ, et la pente du flanc de bande correspondant diminue. Simultanément, le fond continu, pour $\lambda < 2\,\mu$, est considérablement abaissé. Cette transformation est sensible à des teneurs en eau variables, dépendant de l'espèce d'amidon considérée.

Les bandes des amidons de riz, blé et maïs se déforment progressivement pour des teneurs pondérales en eau de 10 à 20 % environ. L'amidon d'arrow-root subit une forte transformation à 20-30 %. L'amidon de pomme de terre a déjà une bande d'absorption large pour 10 % d'eau; pour 30 %, elle est très déformée.

On peut ainsi classer les amidons examinés d'après leur sensibilité croissante à l'hydratation, eu égard à la déformation de la bande d'absorption située à 3 μ : amidons de riz, blé, maïs, arrow-root et pomme de terre. Il est à noter que les trois premiers amidons cités appartiennent au groupe A d'après leur cliché de diffraction de rayons X. Les deux derniers se classent en catégorie B ([1]). La diffraction des rayons X et la spectrophotométrie infrarouge conduisent donc à des classifications très voisines.

Bande à 4,75 μ. — Lorsque le taux d'eau augmente, cette bande se précise, tout en restant large et faible.

Bande à 6,15 μ. — Son intensité varie peu, tant que le pourcentage d'eau est inférieur à 10 %. Sa forme n'est pas affectée.

Nous pouvons donc conclure que la bande d'absorption, située à 3 μ, subit une transformation, caractéristique de l'espèce d'amidon examinée, lorsque sa teneur totale en eau varie.

(*) Séance du 24 avril 1961.

([1]) J. R. Katz, *Z. Phys. Chem.*, A, 150, 1930, p. 37.

(*Laboratoire de Chimie générale, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Cinétique de la polymérisation stéréospécifique de l'isoprène par le lithium métallique.* Note (*) de MM. **Jean Minoux** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

Une théorie mathématique simple de la cinétique de polymérisation de l'isoprène par le lithium métallique est proposée. Elle est ensuite vérifiée expérimentalement et appliquée à la détermination des énergies d'activation des réactions d'initiation et de propagation.

La polymérisation stéréospécifique de l'isoprène par le lithium se fait par l'intermédiaire de composés organolithiens solubles [1]. Ces derniers sont susceptibles de s'associer entre eux, d'autant plus que leur concentration est élevée et que la température est basse [2], [3], et seuls ceux qui ne sont pas associés seraient les centres actifs de la polymérisation [1], [2]. En outre, il n'y a pratiquement pas de réactions de transfert ni de terminaison [3], [4]. Par conséquent, dans des conditions de polymérisation où l'association des organolithiens est négligeable, il doit être possible de rendre compte simplement de la cinétique de la polymérisation. Supposons en effet que les centres actifs de concentration C se forment par action de l'isoprène de concentration I sur le lithium de surface S avec la vitesse

$$\frac{dc}{dt} = k_i \mathrm{SI}. \tag{1}$$

Admettons que la consommation de monomère dans cette réaction d'initiation soit négligeable, la vitesse de polymérisation s'écrit alors

$$-\frac{d\mathrm{I}}{dt} = k_p \mathrm{CI}. \tag{2}$$

Par intégration de ce système d'équations différentielles (1) et (2) on obtient

$$\mathrm{I} = \mathrm{I}_0 - \frac{k_p \mathrm{C}^2}{2 k_i \mathrm{S}}, \tag{3}$$

$$\mathrm{C} = 2\sqrt{\mathrm{I}_0 \alpha}\ \mathrm{th}\left(\sqrt{\mathrm{I}_0 \alpha}\, k_p t\right), \qquad \text{avec} \quad \alpha = \frac{k_i \mathrm{S}}{2 k_p}. \tag{4}$$

De plus, en supposant qu'à chaque instant, tous les centres actifs se développent de façon identique, il est possible d'obtenir pour M_w l'expression suivante :

$$\mathrm{M}_w = 64\sqrt{\frac{k_p}{k_i \mathrm{S}}}\,(\mathrm{I}_0 - \mathrm{I}). \tag{6}$$

Vérifications expérimentales. — Nous avons polymérisé dans différentes conditions, où ne se manifeste pas l'association des organolithiens, de l'isoprène, à la concentration I_0 de 0,5 mole/l dans le benzène. En appli-

quant la méthode dilatométrique déjà décrite ([1]), nous avons suivi la variation de I. La valeur de $k_p C$ à chaque instant s'en déduit d'après (2), puis graphiquement on détermine $\pi_0 = d(k_p C)/dt$ pour $t = 0$ qui, d'après (1), a l'expression suivante :

$$\pi_0 = k_i k_p S I_0. \tag{7}$$

Les masses moléculaires M_w des polymères obtenus ont été déterminées par diffusion de la lumière.

En accord avec la théorie précédente, nous avons constaté par des polymérisations faites à 60° C que π_0 est bien proportionnel à S, et que d'autre part M_w est proportionnel à la racine carrée de $I - I_0$ et inversement proportionnel à celle de S, selon la relation (6). Ces résultats figurent dans les tableaux I et II. Nous avons admis que la surface S était proportionnelle au poids de lithium, utilisé sous forme de fine suspension dans le benzène.

TABLEAU I.

Poids de lithium ω (g)	0,05	0,1	0,2	0,4
π_0 en $10^{-4}.mn^{-2}$	1,4	2,7	5,7	12
$\frac{\pi_0}{\omega}$	28	27	28,5	30
M_w pour $I = 0,77\, I_0$	900 000	680 000	500 000	350 000
$\frac{M_w}{\omega}$	2 010 000	2 150 000	2 240 000	2 220 000

TABLEAU II.

Poids de lithium (g)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$I_0 - I$	$0,09\, I_0$	$0,17\, I_0$	$0,30\, I_0$	$0,55\, I_0$	I_0
M_w	340 000	400 000	540 000	820 000	920 000
$\frac{M_w}{\sqrt{\frac{I_0 - I}{I_0}}}$	1 135 000	975 000	985 000	1 110 000	920 000

Signalons que nous avons pu également mettre en évidence une telle proportionnalité entre M_w et $\sqrt{I_0 - I}$ à partir de résultats obtenus par Diem, Tucker et Gibbs qui ont polymérisé de l'isoprène à 50°C dans l'heptane avec une suspension de lithium ([5]).

D'autre part, grâce à différentes polymérisations, arrêtées pour une même valeur de I ($I = 0,77\, I_0$), et réalisées avec une même quantité de lithium (0,2 g) à des températures absolues T allant de 293 à 353°K, nous avons déterminé les énergies d'activation des réactions d'initiation et de propagation, soient ΔQ_i et ΔQ_p. D'après (7), $\log \pi_0$ est de la forme $-(\log e/2T)(\Delta Q_i + \Delta Q_p) + \text{Cte}$; et d'autre part, d'après (6), $\log M_w$ est de la forme $(-\log e/4\,T)(\Delta Q_p - \Delta Q_i) + \text{Cte}$. Nous avons tracé les droites qui représentent les variations de $\log \pi_0$ et $\log M_w$ en fonction de $1/T$. Des pentes de ces droites nous avons déduit $\Delta Q_i = 10,6$ kcal et

$\Delta Q_p = 15{,}6$ kcal. Nous n'avons pas tenu compte des points obtenus pour T = 293°K qui ne sont pas alignés avec les autres, en attribuant cet écart à l'association des organolithiens plus marquée à basse température.

A titre de vérification nous avons déterminé ΔQ_p en utilisant le *n*-butyllithium comme initiateur. La réaction de l'isoprène sur le *n*-butyllithium a très vraisemblablement une constante de vitesse différente de k_p, aussi pour ne pas avoir à en tenir compte, nous avons utilisé comme initiateur une solution de macrolithiens obtenue en polymérisant 20 ml d'isoprène dans 400 ml d'une solution 5.10^{-4} N de *n*-butyllithium dans le benzène. Nous avons pris une faible concentration de *n*-butyllithium, afin d'éviter le phénomène d'association des organolithiens. Puis, suivant une méthode déjà décrite ([2]), nous avons étudié les vitesses de polymérisation de 2,5 ml d'isoprène ajoutés à 50 ml de la solution précédente d'initiateurs macrolithiens en opérant à 313, 323, 333 et 343°K. La pente initiale P_0 des courbes donnant le rendement en fonction du temps est proportionnelle à k_p, $\log P_0$ est donc de la forme $-(\log e/2\,T)\,\Delta Q_p + \text{Cte}$. En portant sur un graphique $\log P_0$ en fonction de $1/T$, nous avons obtenu des points alignés suivant une droite, dont la pente nous a permis de trouver $\Delta Q_p = 15$ kcal. Cette valeur est peu différente de celle que nous avons obtenue précédemment, ce qui confirme encore la théorie proposée initialement.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) V. Sinn et J. Minoux, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2020.

(2) J. Minoux et J. Marchal, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3650.

(3) S. E. Bresler, A. A. Korotkov, M. Mossevitzky et I. Ya Poddoubny, *J. Technitcheskej Physiki*, 28, n° 1, 1958, p. 115.

(4) J. Minoux et M. Leng, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 277.

(5) H. E. Diem, H. Tucker et C. F. Gibbs, Travaux présentés au Meeting de l'American Chemical Society de septembre 1957 à New-York, rapportés par M. Roha, *Fortschritte der hochpolymeren Forschung*, 1, 1960, p. 533.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE QUANTIQUE. — *Sur l'énergie de protonation des aza-dérivés des hydrocarbures conjugués alternants.* Note (*) de MM. **Sergio Bunel, Odilon Chalvet, Raymond Daudel, Robert Nesbet** et **Federico Peradejordi**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que le pK_a d'un aza-dérivé d'hydrocarbure conjugué est théoriquement donné par la formule

$$pK_a = -\frac{\Delta E}{2,3RT} + \log f$$

si ΔE note l'énergie de protonation de la molécule et f le rapport des fonctions de partition.

L'énergie de protonation comprend au moins trois termes : la variation ΔE_π de l'énergie de liaison délocalisée lors de la fixation du proton, la variation ΔE_σ de l'énergie du système des liaisons localisées et la variation ΔE_s de l'énergie de solvatation au cours du même phénomène.

Le pK_a dépend donc au moins de quatre facteurs. Parmi ceux-ci, il est usuel d'admettre (1) que ΔE_π est le plus essentiel, car il est sensé varier plus fortement que les trois autres. La population électronique q_N de l'orbitale π de l'atome d'azote est une mesure assez grossière de ΔE_π. Dans la série : pyridine, isoquinoléine, quinoléine, acridine, on sait que cette charge croît régulièrement et notablement, tandis que le pK_a prend les valeurs respectives : 5,23, 5,33, 4,94 et 5,60, c'est-à-dire *ne varie pratiquement pas* (2).

Nous nous sommes demandés si cette discordance de comportement était due au fait que la charge électronique de l'azote n'est seulement qu'une évaluation grossière de ΔE_π ou à ce que les autres facteurs habituellement négligés joueraient ici un rôle important.

Dans ce but, nous avons calculé ΔE_π à l'aide de méthodes de plus en plus élaborées. Le tableau I rassemble les résultats obtenus.

La colonne I est basée sur l'emploi de la formule

$$\Delta E_\pi = q_N \, \Delta\alpha,$$

où $\Delta\alpha$ représente la variation de l'intégrale coulombienne de l'azote au cours de la protonation, q_N a été calculé selon la méthode de Pauling et Wheland (3), en adoptant de très faibles valeurs pour les paramètres (4) :

$$\alpha_N = \alpha_C + 0,2\beta, \qquad \Delta\alpha = 0,8\beta.$$

La colonne II correspond aux mêmes paramètres, mais le calcul de l'énergie ΔE_π est effectué en résolvant l'équation séculaire de la méthode précitée pour chaque molécule et chaque ion qui en dérive. Malgré la petitesse des paramètres choisis, ΔE_π varie de 0,052β, ce qui devrait entraîner une variation d'environ 2,5 unités de pK en prenant β égale à 3 eV.

La colonne III a été obtenue en utilisant la méthode de Pariser et Parr d'une façon très simplifiée, de sorte que

$$\Delta E_\pi = q_N \Delta W_N + \sum_C (q_C - 1)(NN/CC).$$

On a posé :

$$\Delta W_N = -13,53 \text{ eV}.$$

La colonne IV correspond à une utilisation plus complète de la méthode de Pariser et Parr ([5]). L'énergie est calculée pour l'ion et pour la molécule à partir des coefficients des orbitales obtenus à l'aide de la méthode de Pauling et Wheland. On a, de plus, posé

$$W_{(NH^+)} = -28,16 \text{ eV}, \quad W_N = -14,63 \text{ eV};$$
$$W_C = -11,22 \text{ eV};$$
$$\beta_{CN} = -2,576 \text{ eV}, \quad \beta_{CC} = -2,39 \text{ eV}.$$

La colonne V a été obtenue par application complète de la méthode de Pariser et Parr, grâce à l'emploi de l'ordinateur I.B.M. 704.

On voit que quelle que soit la méthode utilisée ΔE_π *varie toujours qualitativement, de la même manière et de façon telle que le* pK_a *devrait croître régulièrement et de plusieurs unités quand on passe de la pyridine à l'acridine* si d'autres facteurs n'intervenaient pas.

TABLEAU I.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
	ΔE_π.	ΔE_π.	$-\Delta E_\pi$.	$-\Delta E_\pi$.	$-\Delta E_\pi$.	$\sum_i Q_i^2$.	pK_a.
Pyridine..........	0,8634 β	0,9833 β	14,05 eV	14,40 eV	14,42 eV	0,440	5,23
Isoquinoléine.....	0,8645	0,9867	14,08	14,82	15,06	0,434	5,33
Quinoléine.......	0,8706	1,0025	14,15	16,27	15,22	0,406	4,94
Acridine..........	0,8836	1,0354	14,34	19,06	15,81	0,344	5,60

Afin de mesurer l'importance d'autres facteurs, nous avons calculé à l'aide de la formule de Born ([6]) $\left[E_s = \sum_i Q_i^2/2r_i[(1 - 1/K)]\right]$ la variation de l'énergie de solvatation ΔE_s. Dans cette formule Q_i représente la charge apparente de l'atome i et r_i son rayon apparent.

La colonne VI du tableau montre comment varie $\sum_i Q_i^2$ quand les charges sont calculées par la méthode de Pauling et Wheland.

On s'aperçoit qu'au fur et à mesure que ΔE_π croît, ΔE_s décroît. *La variation de l'énergie de solvatation vient donc compenser celle de* ΔE_π *et cette compensation est peut-être à l'origine de la constance du* pK_a *dans la série étudiée.*

Nous étendons à d'autres séries l'étude du rôle de ΔE_s.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) *Voir*, par exemple, sur ce sujet : R. DAUDEL, R. LEFEBVRE et C. MOSER, *Quantum Chemistry, Methods and Applications*, Interscience, New-York, 1959, p. 271.

(2) pK_a reste compris dans l'intervalle $5{,}3 \pm 0{,}03$; la constante K_a varie d'un facteur 2 autour d'une valeur centrale; il suffit d'une variation de 0,4 kcal/mol, soit de 0,005 β environ, pour expliquer le phénomène. Une telle variation est sûrement très proche de l'imprécision probable des calculs théoriques actuels.

(3) L. PAULING et G. W. WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2086.

(4) Ils ont été choisis d'après les travaux de : R. MC WEENY et T. E. PEACOCK, *Proc. Phys. Soc.*, A 70, 1947, p. 41 et de S. BASU, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 981.

(5) R. PARISER et R. PARR, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466 et 767; J. A. POPLE, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1375.

(6) *Voir*, par exemple, sur ce sujet : R. M. HEDGES et F. A. MATSEN, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 950.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'α- et γ-cyclohomocitrals substitués.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia, Marc Julia, Hubert Linarès** et **Jean-Claude Blondel**, présentée par M. Marcel Delépine.

La transposition thermique de l'éther vinylique du triméthyl-2.4.4 cyclohexène-2 ol-1 conduit à l'α-cyclohomocitral. Celle des vinyloxyméthyl-1 diméthyl-3.3 cyclohexènes-1 substitués en 4 donne divers γ-cyclohomocitrals substitués.

Quelques exemples de transposition thermique d'éthers allylvinyliques ont déjà été décrits en série aliphatique ([1]), en série alicyclique et stéroïde ([2]) et en série terpénique ([3]). Le présent travail montre que divers α et γ-cyclohomocitrals sont maintenant accessibles par transposition de certains éthers allylvinyliques de structure appropriée.

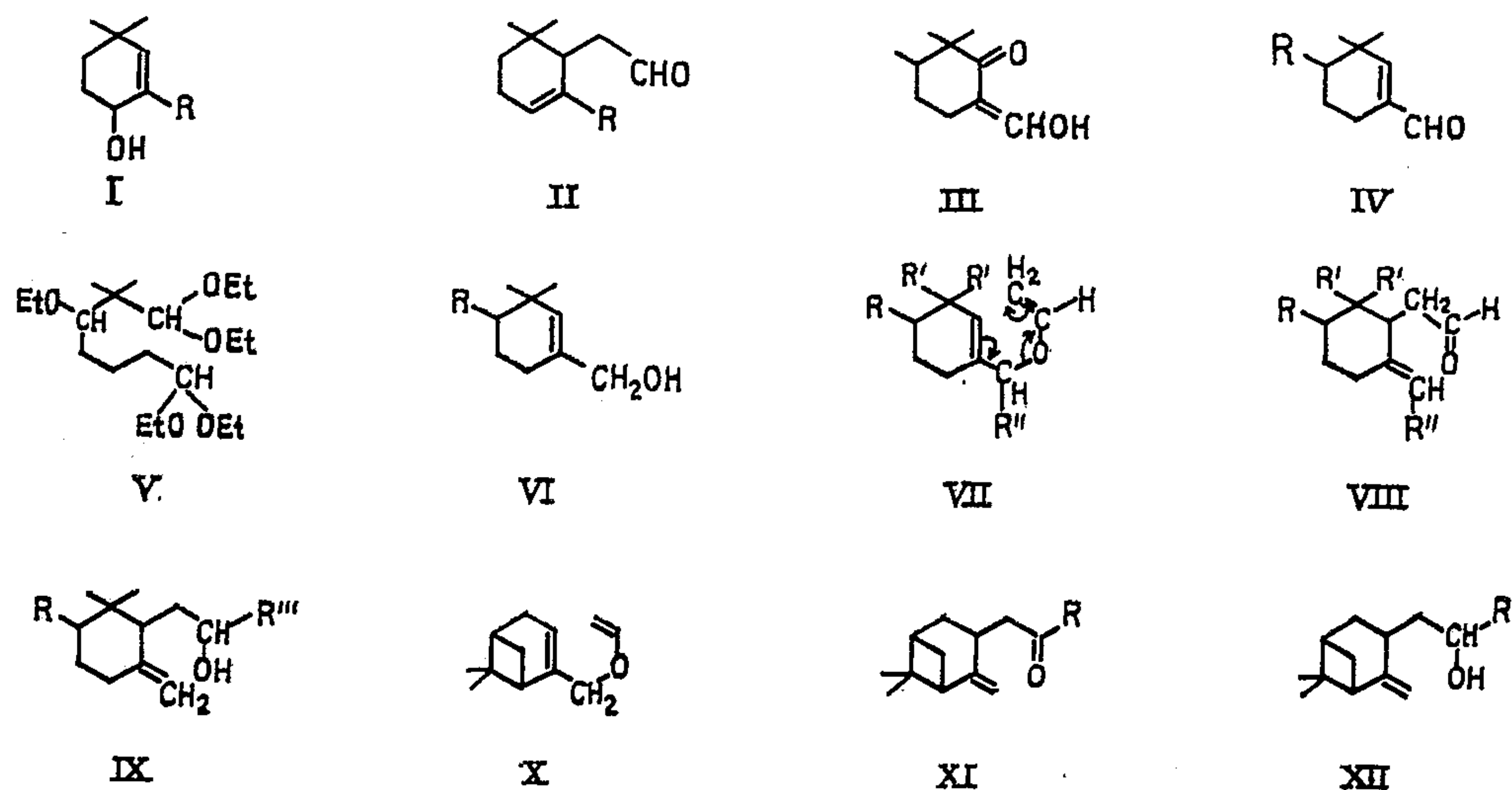
Les diméthyl et triméthyl-cyclohexénols (I, R = H) $É_{15}$ 82°, n_D^{20} 1,4688 et (I, R = CH_3) $É_{12}$ 77°, n_D^{20} 1,4728 ont été obtenus par réduction des cétones correspondantes ([4]) Ces alcools ont été transéthérifiés par l'éther éthylvinylique en présence d'acétate mercurique selon la méthode de W. H. Watanabe et L. E. Conlon ([5]) pour donner les éthers vinyliques correspondants $É_{14}$ 72°, n_D^{20} 1,4592 et $É_{12}$ 75°, n_D^{20} 1,4674. En les chauffant 2 h à 180-190°, on obtient respectivement le (diméthyl-6.6 cyclohexène-2 yl-1) acétaldéhyde (II, R = H) $É_{15}$ 82°, n_D^{20} 1,4722, dinitro 2.4 phénylhydrazone (DNP) F 90° et l'α-cyclohomocitral (II, R = CH_3) $É_{13}$ 87°, n_D^{20} 1,4780, semicarbazone (SC) F 167° ([6]).

Pour la synthèse de γ-cyclohomocitrals substitués, quelques nouveaux alcools nécessaires (VI) ont été obtenus par l'une des deux méthodes suivantes.

Le mélange de triméthyl-2.2.3 et -2.2.6 cyclohexanones-1 ([7]) traité par le formiate d'éthyle et le méthylate de sodium donne facilement l'hydroxyméthylène-6 triméthyl-2.2.3 cyclohexanone-1 (III) $É_{17}$ 105°, n_D^{20} 1,4993 dont l'éther isobutylique $É_{0,3}$ 95°, n_D^{20} 1,4800 réduit par l'hydrure double de lithium-aluminium conduit après hydrolyse acide à l'aldéhyde (IV, R = CH_3) $É_{15}$ 105°, n_D^{20} 1,4850, λ_{max} 231 mμ (ε = 10 700); DNP F 161°; SC F 211°. Par réduction on obtient l'alcool (VI, R = CH_3) $É_{0,9}$ 71°, n_D^{20} 1,4825.

On savait que l'énoléther éthylique de l'isobutanal était capable de réagir avec des acétals en présence de trifluorure de bore ([8]). Nous l'avons fait agir sur le dicétal de l'aldéhyde glutarique pour obtenir le composé (V, $É_{0,1}$ 107°, n_D^{20} 1,4344, dont l'hydrolyse acide donne l'aldéhyde (IV) R = C_2H_5O) $É_{15}$ 115°, n_D^{20} 1,4775, λ_{max} 229 mμ (ε = 10 700), DNP F 174°, SC F 201°. Par réduction on obtient l'alcool (VI, R = C_2H_5O) $É_{1,2}$ 94°, n_D^{20} 1,4759. Par oxydation de l'aldéhyde (IV, R = C_2H_5O) on peut aussi obtenir le carboxy-1 diméthyl-3.3 éthoxy-4 cyclohexène-1 F 74°.

Par transéthérification vinylique des alcools précédemment obtenus (VI) et d'autres alcools du type (VI) plus simples et déjà connus ([9]), nous avons préparé les nouveaux éthers vinyliques (VII), R = R' = R'' = H, $É_{20}$ 83°; R = R' = H, R'' = CH_3, $É_{15}$ 76°; R = R'' = H, R' = CH_3, $É_{14}$ 80°, n_D^{20} 1,4711; R = R' = CH_3, R'' = H, $É_{25}$ 105°, n_D^{20} 1,4734; R = C_2H_5O, R' = CH_3, R'' = H, $É_2$ 89°, n_D^{20} 1,4630 et l'éther vinylique (X) du myrténol $É_1$ 58°, n_D^{20} 1,4840.



La transposition thermique des éthers vinyliques précédents (VII et X) sous azote entre 175 et 195° pendant 1 ou 2 h conduit facilement aux γ-cyclohomocitrals substitués (VIII) R = R' = R'' = H, $É_{14}$ = 82°, n_D^{20} 1,4833, DNP F 100°, SC F 153°; R = R' = H, R'' = CH_3, $É_{15}$ 97°, DNP F 107°, SC F 175°; R = R'' = H, R' = CH_3 [γ-cyclohomocitral ([10])], $É_{0,7}$ 53°, n_D^{20} 1,4818, SC F 186°; R = R' = CH_3, R'' = H, $É_{18}$ 112°, n_D^{20} 1,4792, DNP F 121°, SC F 214°; R = C_2H_5O, R' = CH_3, R'' = H, $É_1$ 84°, n_D^{20} 1,4749 et l'aldéhyde (XI, R = H) $É_{1,3}$ 80°, n_D^{20} 1,4905, DNP F 143°, SC F 177°.

On savait depuis longtemps que des alcools allyliques pouvaient réagir avec le β-éthoxycrotonate d'éthyle en présence de bisulfate de potassium pour donner des β-cétoesters substitués ([11]). L'application de ce procédé au myrténol a donné un cétoester dont l'hydrolyse conduit à la cétone (XI, R = CH_3) $É_1$ 85°, n_D^{20} 1,4895, DNP F 110°, SC F 175°.

Un composé volatil odorant de l'ambre gris est le γ-cyclohomogéraniol (IX, R = R''' = H) dont plusieurs synthèses ont déjà été faites ([12]), ([10]), ([13]). Les aldéhydes et cétones précédentes peuvent être réduites ou soumises à une réaction de Grignard pour donner les analogues du γ-cyclohomogéraniol (IX, R = CH_3, R''' = H) $É_1$ 84°, n_D^{20} 1,4830; (IX, R = C_2H_5O, R''' = H) $É_2$ 113°, n_D^{20} 1,4803; (IX, R = H, R''' = CH_3) $É_1$ 75°, n_D^{20} 1,4803; (IX, R = H, R''' = C_2H_5) $É_{0,8}$ 79°, n_D^{20} 1,4806; (XII, R = H) $É_1$ 95°, n_D^{20} 1,4972; (XII, R = CH_3) $É_{0,9}$ 94°, n_D^{20} 1,4952.

Tous les composés nouveaux mentionnés ont donné des spectres infrarouges et des analyses conformes à leurs structures.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) C. D. HURD et M. A. POLLACK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1905; L. STEIN et G. W. MURPHY, *ibid.*, 74, 1952, p. 1041; A. W. BURGSTAHLER, *ibid.*, 82, 1960, p. 4681.

(2) A. W. BURGSTAHLER et I. C. NORDIN, *ibid.*, 81, 1959, p. 3151; 83, 1961, p. 198.

(3) R. F. CHURCH, R. E. IRELAND et J. A. MARSHALL, *Tetrahedron Letters*, 17, 1960, p. 1; 1, 1961, p. 34.

(4) W. FRANKE, *Angew. Chem.*, 61, 1949, p. 451; *Chem. Abstr.*, 47, 1953, p. 2205; M. YANAGITA et S. INAYAMA, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1724.

(5) *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2828.

(6) Préparé d'une manière différente par I. L. KNUNYANTS et B. P. FABRICHNYI, *Chem. Abstr.*, 47, 1953, p. 9945; *cf.* (12).

(7) R. N. CHAKRAVARTI, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1565.

(8) K. C. BRANNOCK, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 258.

(9) P. SEIFERT et H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 728.

(10) Obtenu pour la première fois par G. OHLOFF et G. SCHADE, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 2017, à partir de la géranylacétone.

(11) L. CLAISEN, *Chem. Ber.*, 45, 1912, p. 3157; *voir* un article de D. S. TARBELL dans *Organic Reactions*, 2, p. 1, J. Wiley and Sons, New-York, 1944.

(12) C. F. SEIDEL et M. STOLL, *Helv. Chim. Acta*, 40, 1957, p. 1990.

(13) M. JULIA, S. JULIA et J. AMAUDRIC DU CHAFFAUT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1732.

(*École Nationale Supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation par transfert d'hydrogène; utilisation de l'α-phellandrène comme donneur.* Note (*) de MM. **Robert Pallaud** et **Huynh Anh-Hoa**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs étudient la réduction d'acides éthyléniques et de composés nitrés en utilisant l'α-phellandrène comme donneur d'hydrogène.

Braude ([1]) a montré que le cyclohexène, en présence de catalyseur métallique tel que le palladium, était capable de provoquer la réduction de doubles liaisons et même de triples liaisons ainsi que celle de composés nitrés en amines. Nous rappelons que cette réaction peut s'expliquer en invoquant un mécanisme analogue à celui de Wieland ([1]) utilisé par Braude et Linstead ([1]), ou bien il s'agit d'un simple transfert entre donneur et accepteur.

Dans une Note ([2]) précédente nous n'avons montré que des composés sesquiterpéniques tels que : l'aromadendrène, l'α-gurjunène, le guaïol étaient d'excellents donneurs d'hydrogène surtout si l'on prenait soin d'opérer sans solvant. Il nous a donc semblé important d'examiner si cette propriété n'était pas commune avec d'autres terpènes.

Le myrcène, l'α- et le β-pinène, le camphène nous ont donné, dans les conditions expérimentales ci-dessous décrites, que des résultats médiocres. Par contre, l'α-terpinéol, le terpinolène, le limonène se sont montrés d'assez bons donneurs d'hydrogène, mais c'est surtout l'α-phellandrène qui nous a donné les meilleurs résultats. Nous avons pu réaliser, avec de bons rendements, la réduction d'acides monoéthyléniques, en acides saturés et de composés nitrés, en amines.

L'α-phellandrène a été préparé par distillations fractionnées, suivies de rectifications à partir de l'huile essentielle d'élémi : $\acute{E}_{23}$ 69-70°; n_d^{20} 1,470, sa combinaison diénique avec l'anhydride maléique est cristallisée, F 125°.

Le catalyseur utilisé était du palladium déposé sur charbon.

Le mode opératoire employé était identique à celui décrit précédemment ([2]) : le produit étant dissous dans le phellendrène, on porte au voisinage de la température d'ébullition de ce carbure.

Les résultats suivants ont été obtenus :

L'acide maléique a été réduit en acide succinique avec un rendement de 85 %, F 187°.

Analyse : $C_4H_6O_4$, calculé %, C 40,68; H 5,12; trouvé %, C 41,13; H 5,11.

L'acide fumarique, en acide succinique, avec un rendement de 90 %, F 187°.

Analyse : $C_4H_6O_4$, calculé %, C 40,68; H 5,12; trouvé %, C 40,73; H 5,17.

L'acide cinnamique en acide hydrocinnamique, rendement 67 %, F 47°.

Analyse : $C_9H_{10}O_2$, calculé %, C 71,98; H 6,71; trouvé %, C 71,90; H 6,65.

Dans les mêmes conditions, les dérivés nitrés suivants ont été réduits en amines.

Le nitrobenzène en aniline avec un rendement de 45 %, F du chlorhydrate : 194°.

Analyse : C_6H_8ClN, calculé %, C 55,61; H 6,22; Cl 27,36; N 10,81; trouvé %, C 55,21; H 6,15; Cl 27,15; N 10,51.

o-nitrotoluène, en *o*-toluidine, Rdt 55 %, F du chlorhydrate : 211°.

Analyse : $C_7H_{10}NCl$, calculé %, C 58,54; H 7,02; Cl 24,69; N 9,75; trouvé %, C 58,45; H 6,90; Cl 24,73; N 9,81.

p-nitrotoluène, en *p*-toluidine, Rdt 90 %, F 44°; chlorhydrate : F 240°.

Analyse : $C_7H_{10}NCl$, calculé %, C 58,54; H 7,02; Cl 24,69; N 9,75; trouvé %, C 58,41; H 6,90; Cl 24,68; N 9,79.

α-nitronaphtalène en α-naphtylamine avec un rendement 95 %, F 51°.

Analyse : $C_{10}H_9N$, calculé %, C 83,88; H 6,34; N 9,78; trouvé %, C 83,51; H 6,27; N 9,67.

m-dinitrobenzène en *m*-nitroaniline avec un rendement 85 %, F 114°.

Analyse : $C_6H_6N_2O_2$, calculé %, C 52,17; H 4,38; N 20,28; O 23,17; trouvé %, C 52,19; H 4,38; N 20,20; O 22,97.

Enfin, nous avons vérifié qu'en absence, soit de catalyseur, soit de l'α-phellandrène, aucune réduction appréciable n'a été observée.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) E. Braude et R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3544.

(2) R. Pallaud et Huynh Ann Hoa, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2730.

(École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Compositions des sels que forme la tétraphényl-*1.2.4.5 *pentènedione-*1.5 *avec les acides.* Note (*) de M. **Yves Fellion**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Il a été vérifié que les sels à deux molécules d'acide se produisent sans élimination d'eau. Par contre les sels à une seule molécule d'acide se forment avec élimination d'eau et correspondent à la composition pyrylium.

L'intérêt théorique de la formation *sans élimination d'eau* de sels résultant de l'union d'une pentènedione avec les acides a été signalé récemment ([1]).

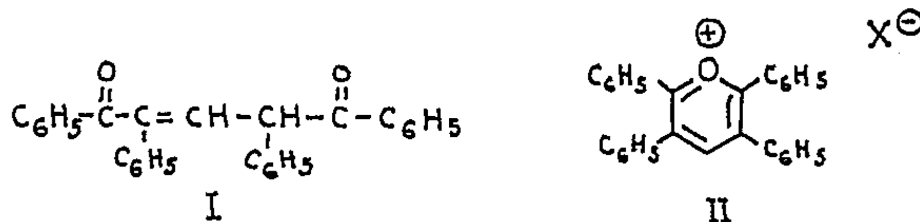
En étudiant les sels de la tétraphényl-1.2.4.5 pentènedione, I, Basselier ([2]) a reconnu que certains d'entre eux répondaient à une telle composition. Antérieurement, deux autres cas assez analogues avaient été signalés. Le premier, décrit par Dilthey en 1916 ([3]), concerne le chlorure de méthyl-2 diphényl-4.6 pyrylium. Selon l'auteur, il s'agirait d'un monohydrate se décomposant par déshydratation. En fait, cette étude serait à reprendre, des données nouvelles et contradictoires ayant été fournies par Schneider et Ross ([4]), à savoir, présence de deux molécules d'eau dans le sel et stabilité de ce dernier à la déshydratation.

Tableau I. — Teneurs théoriques en oxygène.

X	Dione + 2 HX	Dione + 2 HX − H_2O	Dione + HX	Dione + HX − H_2O
Cl	6,73	3,49	7,29	3,80
Br	5,67	2,92	6,61	3,43
ClO_4	26,51	24,59	19,08	16,49
$C_6H_5SO_3$	17,80	15,98	14,26	11,79

Tableau II

	C (calculé)	H (calculé)	O (calculé)	C (trouvé)	H (trouvé)	O (trouvé)
Dione + HBr − H_2O	74,84	4,54	3,43	74,85	4,70	3,3
Dione + 2 HBr	61,71	4,20	5,67	61,74	4,53	5,5
Dione + HCl − H_2O	82,74	5,02	3,80	82,57	5,0	3,5
Dione + 2 HCl	73,26	5,08	6,73	73,27	5,08	6,0
Dione + $C_6H_5SO_3H$ − H_2O	77,46	4,82	11,79	77,18	4,97	11,1
Dione + 2 $C_6H_5SO_3H$	68,50	4,76	17,80	68,2	4,57	17,2



Le deuxième exemple de sel hydraté apparenté a été signalé récemment par Siemiatycki ([5]), dans un cas plus compliqué.

J'ai repris la question sur plusieurs sels de la dione I en vue de confirmer par de nouveaux moyens la présence réelle de la molécule d'eau.

Les causes d'erreurs. — Si l'on compare les compositions centésimales, avec ou sans la molécule d'eau, pour l'un des sels étudiés plus loin, celui que forme la tétraphénylpentènedione, I, avec deux molécules d'acide chlorhydrique, on note les teneurs suivantes :

(Dione + 2 HCl) : C 73,26; H 5,08; Cl 14,92;

(Dione + 2 HCl—H_2O) : C 76,14; H 4,84; Cl 15,50.

Avec l'hydrogène, l'écart (0,24) est trop faible pour autoriser une conclusion valable. Avec le chlore, les valeurs sont un peu plus significatives (écart 0,58) et, avec le carbone, elles le sont encore plus (écart 2,88). Néanmoins, aucune d'elles ne laisse une marge suffisante de sécurité pour une affirmation catégorique, si l'on tient compte du fait que les échantillons soumis aux analyses sont des produits quasiment bruts, avec tous les risques d'états de salification insuffisamment bien définis ou même d'impuretés franches.

Il est bon de souligner à ce sujet que, bien que les sels soient pratiquement insolubles dans les milieux où on les prépare, les rendements n'ont jamais dépassé 95 %. Des liqueurs mères on n'a jamais retiré un résidu entièrement cristallisable, quelles que soient les précautions prises pour éviter l'altération des produits. A côté d'une petite quantité de sel à deux molécules (1 à 2 % du rendement global), on n'isole qu'une matière résineuse. Ainsi l'action des acides sur la dione apparaît comme étant peut-être plus compliquée que la simple combinaison d'une base à un acide.

Une autre source d'erreurs possibles dans les analyses, sans doute un peu particulière au cas de la tétraphénylpentènedione symétrique, I, est la grande facilité d'hydrolyse de ses sels. La réaction est même tellement nette qu'elle a pu être utilisée avantageusement au cours de cette étude pour des analyses rapides et commodes, tout en étant satisfaisantes, par simples titrages acidimétriques.

Ainsi, on peut obtenir la dione I libre en laissant pendant un temps assez long le sel monobromhydrique en atmosphère saturée d'eau. Cette hydrolyse peut être accélérée en mouillant le sel avec de l'eau et une faible quantité de tétrahydrofuranne. Les titrages ont été réalisés avec la soude aqueuse N/50, en présence de phénolphtaléine. Le virage est net, contrairement à ce qu'on aurait pu craindre en raison de la coloration rouge intense des sels alcalins de la dione.

Les diverses causes d'incertitudes qui viennent d'être énumérées m'ont incité à essayer de purifier les sels par recristallisation.

Malheureusement, de cette étude qui a porté, d'une part, sur des hydrocarbures anhydres (toluène et xylène) et, d'autre part, sur le chloroforme et l'acétonitrile, il ne ressort guère d'espoir de réussir à purifier par cristallisation les sels à deux molécules d'acides, qui sont très fragiles. Quant aux sels à une seule molécule, leur recristallisation, qui est normale, tend à prouver que, déjà avant cette opération, ils sont dans un état de pureté satisfaisant, pourvu qu'ils soient préparés avec des précautions convenables. En conséquence, dans un cas comme dans l'autre, mais pour des raisons différentes, la recristallisation est à considérer comme superflue.

Analyses. — Les échantillons pour les analyses des sels chlorhydriques et bromhydriques ont été préparés en solutions benzéniques, en visant la formation directe du sel à deux molécules d'acides, qui sert ensuite

de matière première pour la préparation du sel à un acide. On évitait l'autoxydation ([2]) de la dione I en opérant aussi rapidement que possible, et l'humidité en desséchant strictement récipients et réactifs. La concentration a été choisie assez faible pour éviter la précipitation en masses compactes aux centres desquelles la saturation par l'acide aurait risqué d'être incomplète : une teneur de 2 % convient très bien. Le barbotage du gaz acide était prolongé quelques minutes après la fin apparente de la cristallisation. On terminait l'opération par lavage rapide au benzène anhydre et séchage à température ambiante sous vide, en l'absence de substance desséchante.

Pour préparer les sels à une molécule d'acide on élimine la molécule excédentaire d'hydracide et une molécule d'eau des sels à deux acides par simple chauffage sous vide, vers 90° pour les sels chlorhydriques, et vers 120° pour les bromhydriques. Ces températures sont suffisantes, mais on peut les dépasser largement sans crainte de détériorer les sels à une molécule d'acide. Ceux-ci, en effet, sont sublimables sans altération notable aux voisinages de leurs points de fusion, respectivement 228 et 320°. Après sublimation, les points de fusion et les résultats des titrages acidimétriques sont identiques à ceux des produits avant sublimation. Ces sublimations à des températures aussi élevées marquent de manière frappante les énormes différences de stabilités des sels, suivant qu'ils sont à une ou bien deux molécules d'acide.

Préparés comme il vient d'être dit, les produits sont strictement constants en caractères physiques et en compositions centésimales. Les analyses (*voir* tableau II) ont porté sur les éléments ordinaires et, en plus, sur l'oxygène, élément dont la proportion est la plus influencée par la présence (ou l'absence) d'eau, comme le montrent les chiffres du tableau I.

On a joint, aux fins de comparaisons, les analyses de deux acides oxygénés (perchlorique et benzènesulfonique).

Conclusion. — Les nouvelles analyses, comportant les dosages directs de l'oxygène, permettent d'affirmer, de la manière la plus catégorique, que les sels formés avec deux molécules d'acide résultent d'une addition pure et simple des trois molécules (dione + 2 HX), tandis que les sels avec une seule molécule d'acide comportent l'élimination d'une molécule d'eau (dione + HX—H_2O) et correspondent à la formule pyrylium II.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) CH. DUFRAISSE, G. RIO, Y. FELLION, J. J. BASSELIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 32.

(2) J. J. BASSELIER, travaux non publiés.

(3) W. DILTHEY et E. LAST, *J. prakt. Chem.*, 94, 1916, p. 53.

(4) W. SCHNEIDER et A. ROSS, *Ber.*, 55, 1922, p. 2775.

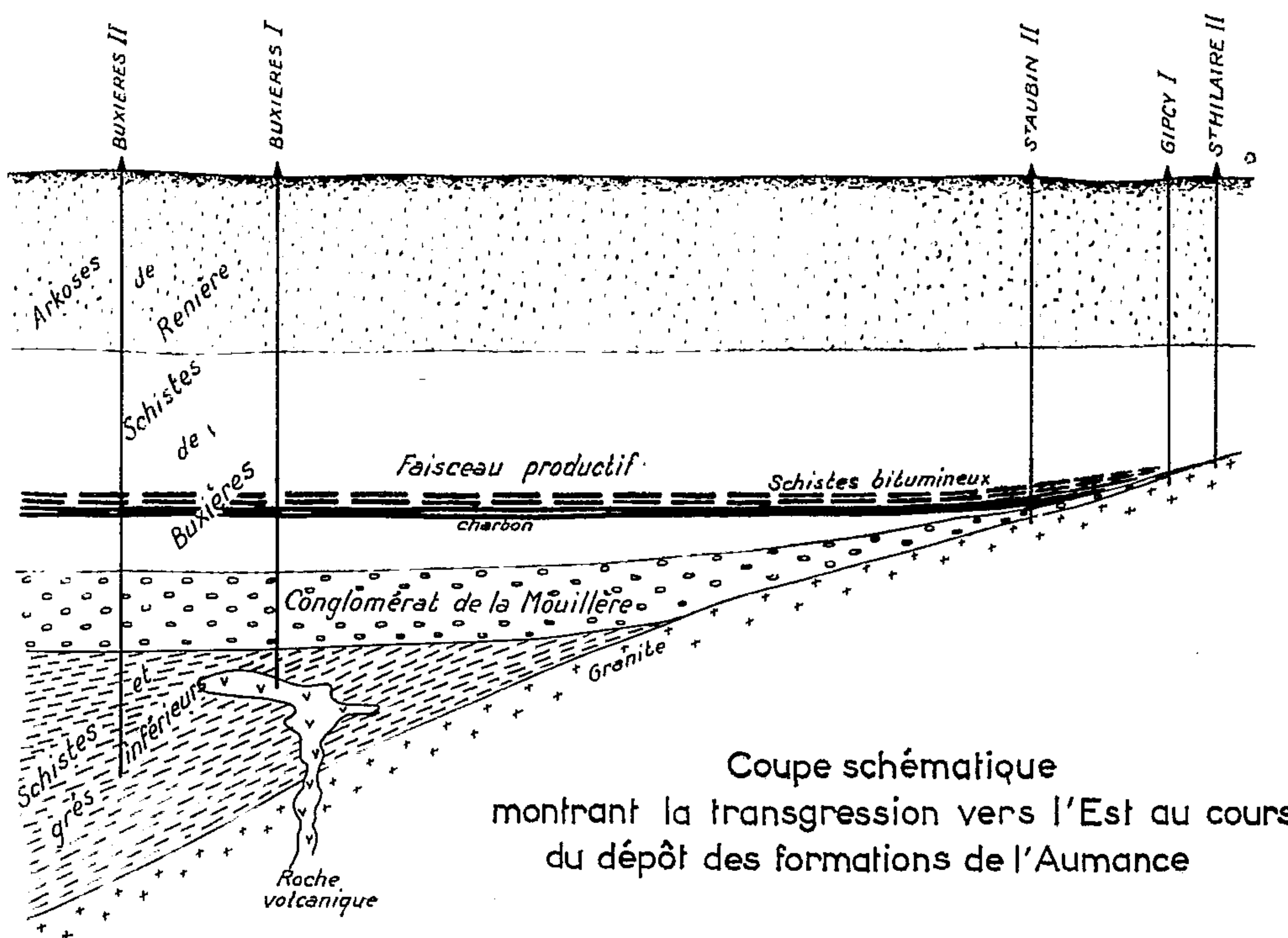
(5) M. SIEMIATYCKI, *Ann. Chim.*, (13), 2, 1957, p. 205 et 217.

GÉOLOGIE. — *Le bassin de l'Aumance*. Note (*) de M. **Louis Bougnères**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les recherches par sondages effectuées depuis 1954 par les Charbonnages de France et les Houillères du bassin d'Auvergne ont permis de préciser la stratigraphie de la région du bassin de l'Aumance (¹).

1. *Le Socle* est constitué par un granite à biotite chloritisée, de grain moyen ou par des gneiss à biotite traversés de nombreux filons de quartz.

2. *Les Schistes et Grès inférieurs* n'ont été reconnus que par deux sondages Buxières I et II. Le premier a traversé 35 m de grès cassurés et de schistes plus ou moins écrasés, à pendages variables, avant d'entrer dans une



porphyrite micacée mylonitique et altérée dans laquelle il fut stoppé. Buxières II, lui, a été poussé sur 140 m dans cette formation. Il a traversé des grès gris, des schistes noirs micacés ou gréseux dont le pendage moyen est de l'ordre de 45°, et enfin quelques filets de charbon. La flore (²), peu abondante, comprend : *Pecopteris polymorpha*, *P. bioti*, *P. oreopteridia*, *Alethopteris grandini*, *Callipteridium pteridium*, *C. gigas*, *Odontopteris minor-zeilleri*, *Dicksonites pluckeneti*, *Annularia sphenophylloïdes*, *Cordaïtes*.

3. *Le Conglomérat de la Mouillère*, formé d'arkoses à feldspaths roses, en général de grain grossier, souvent graveleuses, de minces lits schisto-gréseux et de bancs conglomératiques à gros galets de granite, gneiss ou

quartz laiteux est très faiblement penté vers le Nord. Au Sud-Ouest, il a été identifié dans la carrière de la Mouillère ([3]) à courte distance du Stéphanien de Montvicq-Doyet-Bézenet; quelques centaines de mètres à l'Est de Buxières-les-Mines, il affleure au voisinage immédiat des gneiss. Épais d'une centaine de mètres au centre du bassin où il est transgressif sur les Grès et Schistes inférieurs, il s'amincit, puis disparaît, vers l'Est-Sud-Est. Dans cette dernière direction il transgresse directement le socle (*fig.*). La flore est très rare; dans de minces lits argileux de la carrière de la Mouillère, *Pecopteris polymorpha*, *Annularia sphenophylloïdes*, *Cordaïtes* ont été recueillis.

4. *Les Schistes de Buxières*, comme le Conglomérat de la Mouillère, sont pentés de quelques degrés seulement vers le Nord. La formation comprend des schistes gris, des pélites grises ou vertes, le plus souvent gréseuses ou micacées, des psammites et des arkoses de grain variable, en général moyen ou grossier, à feldspaths kaolinisés, riches en petits galets de quartz laiteux. A une centaine de mètres du sommet de la formation, marqué par la présence d'un banc de calcaire dolomitique de quelques décimètres d'épaisseur, deux couches importantes de charbon sont surmontées par un faisceau de deux ou trois couches de schistes bitumineux. Deux liens argileux, situés l'un au sommet du faisceau bitumineux, l'autre immédiatement au-dessus de la couche de charbon supérieure, sont remarquablement constants.

Épais au maximum de 250 m dans le Nord de la région reconnue par les sondages, les Schistes de Buxières s'amincissent vers l'Est-Sud-Est et sont eux aussi transgressifs dans cette direction.

La faune ([4]), localisée presque uniquement dans les schistes bitumineux, comprend *Diplodus*, Palæoniscidés, Acanthodiens, et Ostracodes (*Cythere tyronnica*). La flore, variée, comprend en dessous du faisceau productif : *Pecopteris cyathea*, *P. candollei*, *P. truncata*, *P. fœminæformis*, *P. oreopteridia*, *P. polymorpha*, *P. hemitelioides*, *P. densifolia*; *Alethopteris* sp., *Callipteris naumanni*, cf. *Callipteris* sp., *Neuropteris planchardi*, *Odontopteris minor*, *O.* cf. *crenulata*, *O. osmondæformis*, *Linopteris brongniarti*, *L. subbrongniarti*, *L. germari*, *Pseudomariopteris ribeyroni*, *Dicksonites sterzeli*, *Sphenophyllum oblongifolium*, *S.* cf. *thoni*, *Annularia sphenophylloïdes*, *A. stellata*, *Calamites schutzei*, *Cordaïtes*, *Poacordaïtes* et, au-dessus du faisceau : *Pecopteris plumosa-dentata*, *P.* cf. *monyi*, *P. unita*, *P. launeyi*, *P. bioti*, *P. pseudobucklandi*, *P. cyathea*, *P.* cf. *densifolia*, *P. hemitelioides*, *P. polymorpha*, *P.* cf. *oreopteridia*, *P. fœminæformis*, *P. fœminæformis*, forme *diplazioïdes*, *Callipteridium pteridium*, *Callipteris conferta*, *C.* cf. *conferta*, cf. *Callipteris*, *Neuropteris cordata*, *Odontopteris genuina*, *O. subcrenulata*, *O. duponti*, *O. dufrenoyi*, *Linopteris germari*, *Pseudomariopteris ribeyroni*, *Dicksonites pluckeneti*, *D. leptophylla*, *Sphenopteris biturica*, *S. picandeti*, *Lesleya*, *Aphlebia*, *Sphenophyllum oblongifolium*, *S. angustifolium*, *S. majus*, *S. longifolium*, *S. alatifolium*, *S. tenuifolium*, *S. thoni*,

Annularia stellata, *Asterophyllites equisetiformis*, *Calamites schutzei*, *Cordaïtes principalis*, *Zygopteris pinnata*.

5. *Les Arkoses de Renière*. — La formation, dont l'épaisseur maximale est de l'ordre de 350 m dans le Nord de la zone reconnue, comprend des arkoses claires à feldspaths kaolinisés, de grain grossier, souvent graveleuses, et des pélites bariolées gréseuses ou micacées. Les Arkoses de Renière reposent toujours sur les Schistes de Buxières. La flore, rare, comprend : *Pecopteris cyathea*, *P. hemitelioides*, *P. polymorpha*, cf. *P. macronervosa*, *Callipteridium* sp., *Callipteris naumanni*, cf. *Neuropteris*, *Pseudomariopteris ribeyroni*, *Dicksonites beyrichi*, *D. pluckeneti*, *Sphenopteris cordato-ovata*, *Tæniopteris multinervis*, *Annularia* sp. *Sigillaria brardi*, *Cordaïtes*.

La discordance angulaire observée dans le sondage Buxière II sépare les formations sédimentaires du bassin de l'Aumance en deux grandes unités :

1° à la base, l'étage redressé des Schistes et Grès inférieurs traversé de venues volcaniques, dont les caractères tant lithologiques que paléontologiques ([5]) l'identifient au Stéphanien de Montvicq-Doyet-Bézenet;

2° au sommet, un ensemble de terrains autuniens subhorizontaux, transgressif vers l'Est et le Sud, soit sur les Schistes et Grès inférieurs, soit directement sur le socle : le Conglomérat de la Mouillère, les Schistes de Buxières et les Arkoses de Renière. L'attribution à l'Autunien inférieur des Schistes de Buxières est justifiée par les caractères de la flore et plus spécialement par la timide apparition des *Callipteris*, par la parfaite identité de la faune qu'il renferme avec celle de l'Assise de Molloy du bassin d'Autun ([6]) et enfin par la présence des *Cythere tyronnica* que Jones avait décrits dans le Permien subcontinental de Durham.

(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) Le nom de « bassin » de l'Aumance a été donné à une zone où des couches de charbon et de schistes bitumineux affleurent sporadiquement sur une douzaine de kilomètres d'Est en Ouest, immédiatement au Nord du village de Buxières-les-Mines, dans le département de l'Allier, 25 km à l'Ouest de Moulins. Depuis plus d'un siècle cette zone d'affleurements est couverte par des concessions ou des permis de recherches.

([2]) La détermination de la flore recueillie est due à M. le Professeur Corsin.

([3]) P. Pruvost, L. Bougnères et M. Deschamps, *Comptes rendus*, 245, 1955, p. 1361.

([4]) La détermination de la faune est due à MM. les Professeurs P. Pruvost et J.-P. Lehman. Les Ostracodes ont été étudiés par M. Grekoff.

([5]) P. Freytet, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 227.

([6]) P. Pruvost, *Étude géologique du bassin permo-carbonifère d'Autun* (Rapport inédit), 1942.

(*Service Géologie et Gisement des Charbonnages de France.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la genèse de certains gîtes miniers sédimentaires, en rapport avec le phénomène de Bio-Rhexistasie et avec des mouvements tectoniques de faible amplitude.* Note (*) de M. **Henri Erhart**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La théorie de la Bio-Rhexistasie exposée en 1956 ([1]) a attiré l'attention sur les relations existant entre les cycles de végétations et les cycles sédimentaires (mégacycles). Des considérations théoriques, ainsi que les résultats obtenus dans l'étude génétique de certains gîtes miniers sédimentaires de fer, de bauxite, de manganèse, de charbon et de lignite, m'ont conduit à compléter ma théorie, et permettent aujourd'hui d'expliquer également l'existence de microcycles, se répétant un grand nombre de fois au cours d'un temps relativement court. Il s'agit encore de Bio-Rhexistasies, c'est-à-dire de périodes à végétation abondante, alternant avec des périodes sans végétation, ou à végétation raréfiée, mais les Rhexistasies en question n'ont plus besoin d'être motivées par de grandes variations du climat aérien, ni faire appel à des mouvements tectoniques importants. Ce sont, au contraire, des mouvements tectoniques de très faible amplitude, ayant pu se dérouler sous des conditions climatiques restées stables, qui me paraissent responsables d'un phénomène de Rhexistasie particulière, dont les conséquences sont importantes au point de vue lithologique et au point de vue de la genèse de certains gîtes miniers sédimentaires.

Il suffit pour cela de ne plus considérer uniquement la phytologie et la pédogenèse des portions continentales largement exondées, mais de se représenter les conditions phytologiques et pédogénétiques existant dans certains sols hydromorphes et subaquatiques, soit le long des côtes très basses d'un continent ou d'îles, bordées par un vaste « shelf », soit dans des bassins limniques continentaux. Pour ce qui concerne le shelf marin, une végétation importante d'hygrophytes peut se développer dans les marais ou des lacs côtiers, dans les estuaires et dans la frange littorale du continent, même si le climat est plus ou moins aride. On peut même concevoir l'existence d'une végétation qui a, pourrait-on dire, les « pieds dans l'eau » et la « tête dans le désert ». De très faibles mouvements de subsidence ou de surrection, suffisent alors pour conduire à de petites transgressions ou régressions des mers. Dans le cas des régressions et d'exhaussement du substratum continental, l'exondaison provoque la mort de la végétation, non pas par péjoration du climat aérien, mais par péjoration du climat pédologique et le changement des conditions écologiques. Dans le cas des transgressions, la végétation littorale est détruite par immersion, asphyxie, variation de salinité, etc. On peut mettre en parallèle avec ce qui peut se passer dans le shelf marin, les variations

phytologiques et pédogénétiques de même origine, mais différentes dans leurs effets, qui peuvent intervenir dans les bassins endorrhéiques, situés à l'intérieur des continents.

Pour la commodité du langage, j'appellerai « Rhexistasies post-hygrophytes », les ruptures d'équilibre biologique ayant affecté les sols hydromorphes, comme j'ai déjà parlé antérieurement de « Rhexistasies post-savane », ou « post-forêt ombrophile », etc. pour désigner les ruptures d'équilibre biologique ayant conduit au remaniement de thermoziomes ou d'argiles latéritiques. Ces dernières Rhexistasies affectent des sols exondés et sont dus nécessairement à une péjoration du climat ayant détruit ou raréfié la végétation (Rhexistasies climatiques). Les Rhexistasies post-hygrophytes, au contraire, n'impliquent pas nécessairement un changement de climat, mais exigent l'exondaison (Rhexistasies d'exondaison). C'est le cas où nous avons à faire à des végétations hygrophytiques de régions à climat aride, avant et après l'exondaison. Mais il faut aussi envisager le cas des végétations hygrophytiques de climat humide où l'exondaison s'accompagne d'un changement de climat vers l'aridité (Rhexistasie climatique et d'exondaison).

Pour arriver à reconnaître ces trois sortes de Rhexistasies, l'étude minéralogique des sédiments du toit et du mur d'un gîte minier sont très révélateurs. Dans le cas d'une Rhexistasie d'exondaison, par exemple, le toit du gîte ne comportera pratiquement pas de minéraux de néoformation pédogénétique qui caractérisent des types de sols très évolués, alors que dans le cas d'une Rhexistasie climatique ordinaire ou d'une Rhexistasie climatique et d'exondaison, de tels minéraux se trouveront en abondance et permettront, suivant leur nature, de tirer de précieuses conclusions sur le paléoclimat et la nature des roches qui ont engendré les sols exondés avant leur remaniement.

Ne pouvant entrer dans le détail des déductions qu'on peut tirer de l'étude des minéraux de néoformation qu'on rencontre dans un gîte minier et dans les terrains encaissants, je voudrais simplement faire remarquer que les concentrations minières particulières que nous trouvons dans certains sédiments s'expliquent, soit directement par l'histoire des sols exondés et leur remaniement, soit par l'histoire des sols hydromorphes, soit par le remaniement et la diagenèse de ces derniers. De toute façon, il s'agit presque toujours d'une histoire complexe, dans laquelle le couvert végétal, à côté de beaucoup d'autres facteurs, joue un rôle capital. D'une manière générale, il me paraît aujourd'hui évident que les problèmes de Lithologie génétique dans l'étude desquels nous devons faire entrer des données de Paléoclimatologie, de Paléophytogéographie et de Paléopédologie, ne peuvent être abordés avec succès qu'en observant au moins cinq impératifs : 1° séparer nettement la période de la genèse des paléosols de la période de leur remaniement; 2° faire une distinction entre sols exondés et sols hydromorphes, voire subaquatiques; 3° tenir compte de la nature des roches

mères des sols dans l'évolution géochimique des matériaux; 4° considérer uniquement les sols exondés pour l'appréciation de la Paléoclimatologie; 5° tenir compte de la possibilité d'un remaniement de formations sédimentaires qui résultent déjà d'une Rhexistasie et d'une histoire pédogénétique antérieures.

En prenant ces précautions, on arrive à des concordances remarquables dans l'interprétation des différentes données sur lesquelles on peut baser l'étude génétique de certains gîtes miniers sédimentaires, et des contradictions fondamentales qui existaient auparavant, disparaissent à la lumière du raisonnement qui vient d'être exposé. Celui-ci permettra de montrer notamment, comment des gîtes sédimentaires aussi disparates que le sont le charbon, le fer, le manganèse, les bauxites, ont pu naître par le jeu combiné des phénomènes de la pédogenèse affectant des roches variées, et de légers mouvements de l'écorce terrestre s'exerçant en des lieux favorables. Les mouvements en question peuvent correspondre, soit à de simples mouvements de subsidence dont l'importance en Géologie houillère a été mise en évidence depuis longtemps par P. Pruvost (2), soit à des stades différents des Phases tectoniques de H. Stille (3), soit à des interférences de mouvements positifs et négatifs, suivant le schéma exposé récemment par E. Wegmann (4). Il faut ajouter que les mouvements en question sont tout à fait locaux ou régionaux et que c'est à cause de cela que les concentrations minières sédimentaires de même nature apparaissent souvent dans une multitude d'étages géologiques différents. Ce fait indique à lui seul que les Rhexistasies post-hygrophytes ne peuvent être liées aux variations universelles du Climat.

Le concept des Rhexistasies d'exondaison qui vient d'être exposé est donc destiné à compléter la théorie de la Bio-Rhexistasie, en confirmant par une voie nouvelle l'importance des processus géochimiques dus à la couverture végétale que la théorie a voulu mettre en lumière.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) H. ERHART, *La genèse des sols en tant que phénomène géologique*, Masson et Cie, Paris, 1956.

(2) P. PRUVOST, *Sédimentation et Subsidence*, dans *Livre Jubilaire du Centenaire de la Société géologique de France*, Paris, 1930.

(3) H. STILLE, *Grundfragen der vergleichenden Tektonik*, Bornträger, Berlin, 1924.

(4) E. WEGMANN, *Tectonique vivante. Dénudation et phénomène connexes*, dans *Rev. Géogr. Phys. et de Géol. Dyn.*, Paris, 1957.

(*Laboratoire de Pédologie et de Géochimie de la Biosphère de l'École Pratique des Hautes Études*, 11, *place Adolphe-Chérioux, Paris*, 15e.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Étude préliminaire des argiles de la base de l'Oligocène du bassin de Brioude (Haute-Loire).* Note (*) de M. **Alain Desprairies**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Trois minéraux argileux se rencontrent dans les dépôts du bassin de Brioude : illite, montmorillonite et kaolinite, associés en niveaux à illite, kaolinite et à illite, kaolinite, montmorillonite. Ces argiles présentent une composition différente des latérites du pourtour du bassin, formées essentiellement de kaolinite.

Le bassin de Brioude termine au Sud le fossé d'effondrement de la Limagne. Remblayé au cours de l'Oligocène, il débute par une série importante d'argiles bigarrées gréseuses (50 à 60 m à l'affleurement) et se continue par une succession de grès, arkoses, sables, jusqu'aux formations calcaires datées du Stampien. Sur le pourtour du bassin, notamment dans la vallée de la Couze aux environs de Madriat, nous trouvons en place sur le socle gneissique des « bauxites », en réalité des latérites, d'âge supposé éocène. Ces latérites se rencontrent d'ailleurs de nouveau plus près de Brioude, à Buzes, village situé immédiatement au Sud-Ouest de la ville, dans un gisement non encore signalé sur la carte géologique. Elles sont alors fréquemment blanches par suite de la disparition de leurs oxydes de fer.

L'étude de ces latérites et des argiles rouges gréseuses de la base de l'Oligocène s'effectue au moyen d'un diffractomètre C. G. R., suivant la méthode des agrégats orientés utilisée au Laboratoire de Sédimentologie.

1. Les latérites sont composées essentiellement de kaolinite, caractérisée par les raies (001) à 7,15 Å, (002) à 3,57 Å et (003) à 2,37 Å. Ce minéral disparaît entièrement après cuisson à 530° pendant 1 h. En proportion très faible s'y trouve associée de l'illite avec les raies (001) à 10,05-10,10 Å, (002) à 4,96-5,02 Å et (003) à 3,30-3,33 Å. S'y ajoutent les raies de la goethite à 4,10-4,14 Å, mais les hydrates d'alumine semblent inexistants.

Si l'on décide de donner une longueur égale à 10 à la raie la plus intense du diffractogramme, en l'occurrence la raie (001) de la kaolinite à 7,15 Å, la raie (001) de l'illite prend une intensité relative comprise entre 0,70 et 1,00 pour la série d'échantillons étudiée.

2. Les argiles bigarrées de la base de l'Oligocène semblent montrer, à l'affleurement, deux séries bien distinctes.

A. Des argiles très plastiques, très fines (seulement 0,50 à 0,60 % de fraction sableuse supérieure à 35 μ pour un matériel brut), composées de kaolinite et d'illite dont les écarts réticulaires sont les mêmes que ceux nommés plus haut. Mais l'illite devient prépondérante et si l'on donne une valeur de 10 à la raie (001) de ce minéral, la raie (001) de la kaolinite prend alors une valeur relative de 9-9,1.

B. Des argiles beaucoup plus sableuses, passant souvent à des sables argileux, et dont la fraction supérieure à 35 μ peut osciller entre 12,50 et 80 % du matériel brut. En plus de kaolinite et d'illite nous y trouvons associé un minéral argileux qu'on peut considérer comme une montmorillonite calcique.

Dans un échantillon brut la raie (001) présente un écart réticulaire dont la valeur est généralement comprise entre 14,24 et 15,53 Å. Sous l'action du glycérol la montmorillonite gonfle et l'écart réticulaire de la raie (001) passe alors à 18,31-18,98 Å. Après traitement de la phyllite par $CaCl_2$ ou $MgCl_2$, il oscille entre 15,08 et 16,02 Å pour un échantillon brut et 18,31-19,34 Å pour un échantillon glycériné.

La cuisson à 530° pendant 1 h bloque à 10 Å la raie (001) et la confond avec celle de l'illite dont l'intensité augmente alors fortement. L'ion NH_4 fait passer l'écart réticulaire à 12 Å. Signalons enfin que cette montmorillonite résiste à l'action acide de ClH 2 N à ébullition pendant 1 h 30 mn. Son intensité diminue alors fortement, mais elle reprend les écarts réticulaires donnés plus haut si on la traite de nouveau par $CaCl_2$ et la glycérine.

Les trois minéraux argileux varient quantitativement dans des proportions assez larges, mais il est intéressant de constater dans cette dernière série que la somme illite + montmorillonite est d'autant plus importante par rapport à la kaolinite que l'argile est plus sableuse, c'est-à-dire que la fraction supérieure à 35 μ est plus forte, et qu'en même temps la présence de l'illite semble augmenter à mesure que celle de la montmorillonite diminue.

Ceci n'est qu'une étude préliminaire des dépôts du bassin de Brioude. Une première explication de leur genèse serait la suivante : d'abord accumulation du produit de remaniement des latérites, puis, à la suite de l'installation d'un climat de plus en plus désertique, comblement progressif du bassin par des formations de plus en plus riches en illite et montmorillonites.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Orsay.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Résultats de mesures du peroxyde d'azote atmosphérique*. Note (*) de Mlle **Olga Tanaevsky**, présentée par M. Paul Pascal.

Si dans les zones industrielles les concentrations de l'air en peroxyde d'azote sont plus élevées qu'ailleurs, ce gaz est néanmoins un constituant permanent de l'atmosphère.

A la suite des travaux que nous avons effectués en 1956 à Paris, à la Station Scientifique du Val-Joyeux (située à 18 km de Paris) (1), à l'Observatoire du Pic du Midi en 1957 (2), il apparaissait que le peroxyde d'azote atmosphérique se trouve en quantité plus importante dans une agglomération urbaine qu'à la campagne. Il nous a semblé intéressant de faire des recherches sur la présence du peroxyde d'azote dans un lieu très éloigné de toute zone industrielle.

Pour voir si NO_2 est bien un composé permanent de l'atmosphère, des dosages de ce gaz ont été effectués au Sahara, au Centre de Recherches sahariennes du C. N. R. S. à Béni-Abbès (lat. N 30° 8′ 7″, long. W 2° 1′ 5″, altitude 500 m).

Des mesures de jour et de nuit ont été faites; les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant.

Date de l'expérience.		Conditions atmosphériques.	NO_2 en volume (10^{-6} %).
13 déc. 1960.	Jour..........	Soleil	1,2
	Nuit..........	Ciel clair	1,7
14 » »	Jour..........	Soleil	0,5
	Nuit..........	Ciel clair	0,7
15 » »	Jour..........	Couvert, pluie	< 0,1
	Nuit..........	Couvert	< 0,1
16 » »	Jour..........	Couvert, pluie	0,6
	Nuit..........	Couvert	0,5
17 » »	Jour..........	Soleil	1,1
19 » »	Jour..........	Soleil	0,9
	Nuit..........	Ciel clair	0,6
20 » »	Jour..........	Soleil	1,6
	Nuit..........	Ciel clair	< 0,1
21 » »	Jour..........	Soleil	< 0,1
	Nuit..........	Ciel clair	1,1
22 » »	Jour..........	Soleil	0,3
	Nuit..........	Ciel clair	1,1
23 » »	Jour..........	Soleil	< 0,1
24 » »	Jour..........	Soleil	< 0,1
	Nuit..........	Ciel un peu nuageux	0,5

La moyenne des résultats donne pour : le jour $0,6.10^{-6}$ % en volume ; la nuit, $0,6.10^{-6}$ % en volume, ces valeurs sont semblables.

Le peroxyde d'azote aurait une double origine: industrielle et naturelle. Il proviendrait ([3]), dans le premier cas de la combustion à l'air de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, des charbons et des matières organiques, et dans le deuxième cas, des décharges électriques. On sait que l'éclair donne de l'oxyde azotique aux dépens des éléments de l'air. On a d'ailleurs identifié entre autres dans le spectre de l'éclair les bandes de NO ([4]) et des atomes d'oxygène ionisé. L'oxyde azotique formé est par la suite peroxydé suivant la réaction



$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4.$$

Au Sahara, dans cinq cas sur vingt, c'est-à-dire trois le jour et deux la nuit, la quantité de peroxyde d'azote est inférieure à $0,1.10^{-6}$ %. Les mesures antérieures effectuées en 1957 à l'Observatoire du Pic du Midi donnent seulement dans deux cas sur onze des valeurs inférieures à $0,1.10^{-6}$ %; celles faites dans la campagne parisienne et à Paris ne montrent aucune valeur inférieure à $0,1.10^{-6}$ %.

Les mesures effectuées à Paris étant anciennes, il nous a semblé intéressant de les refaire. Les valeurs trouvées sont données ci-après :

Date de l'expérience.	Conditions atmosphériques.	NO_2 en volume (10^{-6} %).	Vent. Direcion.	Vent. Force (nœuds).
6 févr. 1961	Couvert, pluvieux	0,6	W	19
8 » »	Couvert	1,6	WSW	10
9 » »	Ciel bleu, quelques nuages	1,0	WNW	4
10 » »	Ciel bleu	0,9	SW	10
13 » »	Soleil	0,9	S	7 à 3
14 » »	»	0,7	SSE-SW	1
15 » »	Brouillard, soleil	1,0	SSW	3
16 » »	Brouillard intense	1,0	SSE	2
17 » »	Brouillard matin, soleil après midi	0,7	SSE	1
20 » »	*Id.*	2,0	SE	1
21 » »	»	4,2	SE	2 à 3
22 » »	Couvert, brouillard	3,7	SE	3
23 » »	Brouillard couvert	1,5	SSW	3
24 » »	Brouillard matin, soleil après-midi	2,6	S	3
27 » »	Couvert, pluie	0,3	SW	14

La moyenne est de : $1,5.10^{-6}$ %. Aucune valeur inférieure à $0,1.10^{-6}$ % n'est constatée.

Par temps pluvieux la quantité de NO_2 est nettement inférieure à ce qu'on observe par beau temps; donc un effet de lavage interviendrait.

Par vent intense, les quantités de NO_2 sont plus faibles qu'en absence de vent. Les valeurs les plus fortes de NO_2 ont été trouvées pendant une période de brouillard correspondant à une masse d'air stable où les phénomènes d'accumulation sont possibles.

Les valeurs moyennes trouvées aux différentes stations sont :

Paris 1956-1657 (ville)	$1,3.10^{-6}$ %
Paris 1961 (ville)	1,5 »
Val-Joyeux (campagne)	0,5 »
Pic du Midi (montagne)	0,6 »
Béni-Abbès (oasis)	0,6 »

Ces moyennes montrent que les valeurs au Sahara sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans les régions parisiennes et montagneuses, elles restent inférieures à celles trouvées en ville. Dans les régions industrielles, la quantité de peroxyde est nettement supérieure aux autres régions; la valeur maximale trouvée en ville est $4,2.10^{-6}$ %, aucune valeur nulle n'a été constatée. La moyenne en ville semble avoir légèrement augmenté ces derniers temps. Le fait d'avoir observé des valeurs semblables au Sahara le jour et la nuit montrerait qu'aucun processus photochimique n'interviendrait dans la formation de NO_2 au niveau du sol.

Le peroxyde d'azote apparaît donc comme un composé existant normalement dans l'atmosphère et non pas seulement un produit de l'industrie.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) O. TANAEVSKY, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1348.

(2) O. TANAEVSKY, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1650.

(3) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, 10, 1956, p. 295-349.

(4) J. DUFAY, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1079.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, Paris.*)

MYCOLOGIE. — *Influence des conditions d'éclairement sur la fructification de* Coprinus congregatus *Bull. ex Fr.* Note (*) de M. **Gérard Manachère**, présentée par M. Roger Heim.

L'apparition des ébauches de fructifications de *C. congregatus* Bull. ex Fr. et leur développement complet sont étroitement liés à un régime photopériodique. Les radiations visibles de courtes longueurs d'ondes (380 à 520 mμ) émises par la source utilisée s'avèrent suffisantes pour l'obtention de fructifications normales; celles de plus grandes longueurs d'ondes (490 à 780 mμ) sont généralement insuffisantes, et même défavorables.

Des fructifications, le plus souvent anormales, apparaissent plus ou moins régulièrement à l'obscurité sur les mycéliums de la plupart des champignons supérieurs étudiés à ce jour : *Lentinus lepideus* Fr., *Polyporus squamosus* Fr., *Psalliota campestris* L. ([1]), *Coprinus lagopus* Fr. ss. Buller ([2]) à ([6]), *Cop. sterquilinus* Fr. ([3]), *Collybia velutipes* Curt. ex-Fr. ([7]), ([8]), divers Agarics hallucinogènes du Mexique ([10]), *Psathyrella* sp. cf. *stercoraria* Kühn. Joss. ([11]), etc. Au contraire, des mycéliums de *C. congregatus* maintenus à l'obscurité dans un local à température et humidité constantes dès bouturage sur milieu nutritif gélosé ne portent aucune fructification, même abortive, dans des délais où, toutes autres conditions que le facteur lumière demeurant inchangées, des mycéliums convenablement illuminés s'avèrent capables de donner des fructifications normales; les cultures maintenues plus longtemps encore à l'obscurité ne fructifient également pas.

Un éclairement continu de 115-150 lx pratiqué sur des mycéliums, dès leur bouturage ou à l'issue d'un préséjour à l'obscurité, à l'aide d'une source lumineuse « blanche » (type fluorescent) conduit à la formation de fructifications anormales, à pieds courts, bulbeux, à chapeaux relativement bien développés mais ne s'ouvrant pas et à lamelles portant un nombre de spores réduit; ces fructifications atteignent en général une hauteur totale maximale de 1,5 cm; on peut les rapprocher de celles obtenues par éclairement naturel « excessif » de mycéliums de *C. sterquilinus* ([3]). Ce caractère oppose notre Coprin à *C. lagopus* ([6]) et *C. velutipes* ([7]) qui peuvent fructifier normalement sous éclairement continu.

L'éclairement utilisé ci-dessus en « continu », prodigué en périodes quotidiennes (6 à 12 h selon les séries de cultures) alternant avec des périodes obscures, s'avère suffisant pour l'obtention d'ébauches sur la presque totalité des mycéliums soumis à ce régime dès bouturage ou à l'issue d'un préséjour à l'obscurité; ces ébauches poursuivent, dans de courts délais, leur développement jusqu'à épanouissement total et émission de spores. Des éclairements de durée quotidienne faible (2 h) s'avèrent moins favorables que ceux de 6 à 12 h : en effet, les mycéliums soumis à de telles alternances portent, le plus souvent, des fructifications étiolées, à pieds allongés (4 à 10 cm), à chapeaux ne s'ouvrant en général pas et ne

subissant pas l'autolyse qui survient normalement au stade ultime de développement des carpophores de *C. congregatus*; la quantité de spores sur les lamelles est souvent inférieure à la normale.

Pratiquement la fructification normale ne peut s'obtenir que si une alternance lumière-obscurité convenable est maintenue jusqu'aux stades ultimes de développement. Des mycéliums porteurs d'ébauches destinées à donner dans un, deux jours, ou plus, des fructifications normales en régime photopériodique ne portent, si on les place à l'obscurité, que des fructifications anormales : ces dernières sont du type « éclairement quotidien de 2 h » pour des ébauches à un ou deux jours de leur stade ultime de développement; elles sont à pieds allongés mais plus grêles et à chapeaux plus rudimentaires (1 à 4 mm de long) pour des ébauches moins avancées. Il est intéressant de noter que chez *C. congregatus*, comme chez d'autres Coprins, c'est au cours de l'ultime période nocturne que se produit, en régime photopériodique convenable, la plus importante élongation du champignon (hauteur triplée à quintuplée), l'autolyse du chapeau et l'émission des spores se faisant à la fin de cette période ou dans les trois premières heures de la période éclairée suivante; toutefois la dernière phase de développement du carpophore, normalement nocturne, peut indifféremment se réaliser sous éclairement. Alors qu'un éclairement continu empêche l'élongation du pied de jeunes ébauches, dans les dernières heures de son développement le champignon est devenu totalement indépendant des conditions d'éclairement.

La fructification de *Coprinus plicatilis* Fr. ([12]), *Coprinus lagopus* ([4]), ([6]), *Collybia velutipes* ([9]) est favorisée par les radiations visibles de courtes longueurs d'ondes. Connaissant le spectre d'émission de notre source lumineuse et utilisant des filtres colorés déterminés, nous avons constaté que, en régime photopériodique moyen (éclairement quotidien de 9 h), son émission « visible » « violet à vert » (380 à 520 mμ; maximum à 405 et 436 mμ) est suffisante pour l'obtention régulière de fructifications normales de *C. congregatus* alors que l'émission « vert à rouge » (490 à 780 mμ; maximum à 546 et 577-579 mμ) provoque rarement ce développement normal, mais plus généralement celui de champignons à pieds étiolés et à chapeaux rudimentaires. Sous éclairement global (blanc) le développement est plus lent que sous éclairement « violet à vert », comme si les radiations visibles de grandes longueurs d'ondes émises par la source freinaient l'effet favorable à la fructification des radiations plus courtes.

(*) Séance du 3 mai 1961.
(1) A. H. R. BULLER, *Researches on Fungi*, 1, 1909.
(2) *Ibid.*, 3, 1924.
(3) *Ibid.*, 4, 1931.
(4) H. BORRISS, *Planta*, 22, 1934, p. 644-684.
(5) K. ODERBERG, *Planta*, 37, 1950, p. 612-625.
(6) M. F. MADELIN, *Ann. Bot. G. B.*, 20, 1956, p. 467-480.

([7]) B. E. PLUNKETT, *Ann. Bot. G. B.*, 17, 1953, p. 193-217.
([8]) K. ASCHAN, *Phys. Plant. Dan.*, 7, 1954, p. 517-591.
([9]) *Ibid.*, 13, 1960, p. 276-279.
([10]) R. HEIM et collab., *in* R. HEIM et R. G. WASSON, *Arch. Mus. Nat. Hist. Nat. Paris* 7, (6), 1958-1959, p. 205-257.
([11]) G. MANACHÈRE, *Ann. Univ. Lyon*, 11-12, 1959-1960, p. 77-82.
([12]) O. BREFELD, *Untersuchungen aus dem Gesammtgebiete der Mykologie* 8, *Basidiomyceten* 3, Leipzig, 1889.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observation de la trame fondamentale du « hyaloplasme » dans les cellules végétales différenciées.* Note (*) de M. **Roger Buvat** et Mlle **Nicole Poux**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La trame fondamentale, holoprotéique, du cytoplasme, ordinairement indiscernable dans les cellules jeunes, le devient lorsque les cellules se sont appauvries en nucléoprotéides. Elle constitue alors des fibrilles agencées en réseau et irrégulièrement hélicoïdales.

La Microscopie électronique a été jusqu'ici plutôt décevante relativement à l'étude des infrastructures de la substance fondamentale du cytoplasme, ou « hyaloplasme ». Certains auteurs, tels que Sitte (1958) ([1]) considèrent que les techniques électroniques ne nous ont pas renseignés sur ces infrastructures. Cependant, les observations de Strugger et de ses collaborateurs ([2]), ([3]) leur ont permis de décrire un système de constituants fondamentaux fibrillaires et hélicoïdaux, les « *cytonemata* ». Dans les figures données par ces auteurs, les structures attribuées aux *cytonemata* sont difficilement séparables de celles que la plupart des cytologistes ont décrites sous les termes de « grains de Palade », « méiosomes » (Sitte), « ribosomes », ou « grains R. N. P. », et dont la nature ribonucléoprotéique est maintenant bien démontrée. Les deux interprétations s'opposèrent donc et les études biochimiques effectuées sur les « grains R. N. P. » isolés conférèrent davantage de réputation à cette dernière manière de voir, au détriment des *cytonemata*.

Toutefois, la réalité des « grains R.N.P. » dans le cytoplasme vivant fut récemment mise en doute par Hanzon et coll. (1959) ([4]), car ces auteurs montrèrent que ces grains ne se voient pas après la fixation par congélation de tissus intacts, mais sont évidents dans les sections fines des sédiments de ribosomes, fixés par la même méthode après l'homogénisation des tissus, suivie de leur extraction par centrifugation différentielle. On peut donc se demander si les nucléoprotéides du cytoplasme vivant ne sont pas sous une autre forme que celle de grains et s'ils ne sont pas liés à des structures que les techniques usuelles ne montrent pas, de même que la congélation ne dévoile pas toujours les R. N. P.

Ayant été amenés, pour d'autres propos, à étudier des cellules différenciées et même sénescentes, nous avons constaté qu'elles se prêtent à l'observation du hyaloplasme, et que les échecs précédents étaient dus probablement au fait que les cytologistes se sont toujours attachés à l'étude des cellules jeunes, voire méristématiques, *a priori* plus riches d'enseignements.

Au contraire, après leur différenciation, la plupart des cellules végétales se trouvent fort appauvries en nucléoprotéides, si bien que leur cytoplasme tend à devenir « optiquement vide », même en optique électronique.

Ce cytoplasme se réduit à une pellicule pariétale qui peut même devenir beaucoup plus fine que l'épaisseur des sections fournies par les ultramicrotomes. En recherchant, dans ces sections, des aires où le film cytoplasmique est vu *de face*, nous avons pu observer des structures hyaloplasmiques, telles qu'elles résultent des techniques de fixation (OsO_4) et d'inclusion (méthacrylate de N-butyle).

Ces structures constituent une trame réticulée de fibrilles flexueuses de faible densité, qu'on peut suivre çà et là sur une assez grande longueur (*fig.* 1, 6, 7, *t*). En faisant agir un contrastant, l'acide phosphotungstique, sur coupes achevées, il est possible de rendre ce réseau légèrement plus apparent. Dans les cytoplasmes les plus appauvris, les structures fibrillaires apparaissent avec le maximum de régularité. Leur diamètre est de l'ordre de 30 à 40 Å.

Après la fixation osmique et les processus d'inclusion, les fibrilles cytoplasmiques se montrent largement sinueuses et, de plus, irrégulièrement contournées en hélices (*fig.* 1, *t*). Elles rappellent à cet égard les *cytonemata* de Strugger, mais il semble que ces derniers représentent plutôt le résultat *d'associations* des fibrilles fondamentales, supposées holoprotéiques, et des constituants ribonucléoprotéiques, conservés le plus souvent sous forme de grains. Lorsque le cytoplasme ne renferme que des grains R. N. P. clairsemés, ces grains se montrent fixés sur la trame fondamentale (*fig.* 2 et 5). Après l'action de l'acide phosphotungstique, la trame réticulée se montre plutôt épaissie que granuleuse aux lieux où elle porte les R.N.P. (*fig.* 1, 7, flèches; *fig.* 3, 4, 6). Le diamètre des filaments hélicoïdaux est alors de 100 à 120 Å.

Ces associations peuvent renforcer l'aspect hélicoïdal des fibrilles du hyaloplasme (lieux marqués *h* sur les figures), mais, si la densité des grains

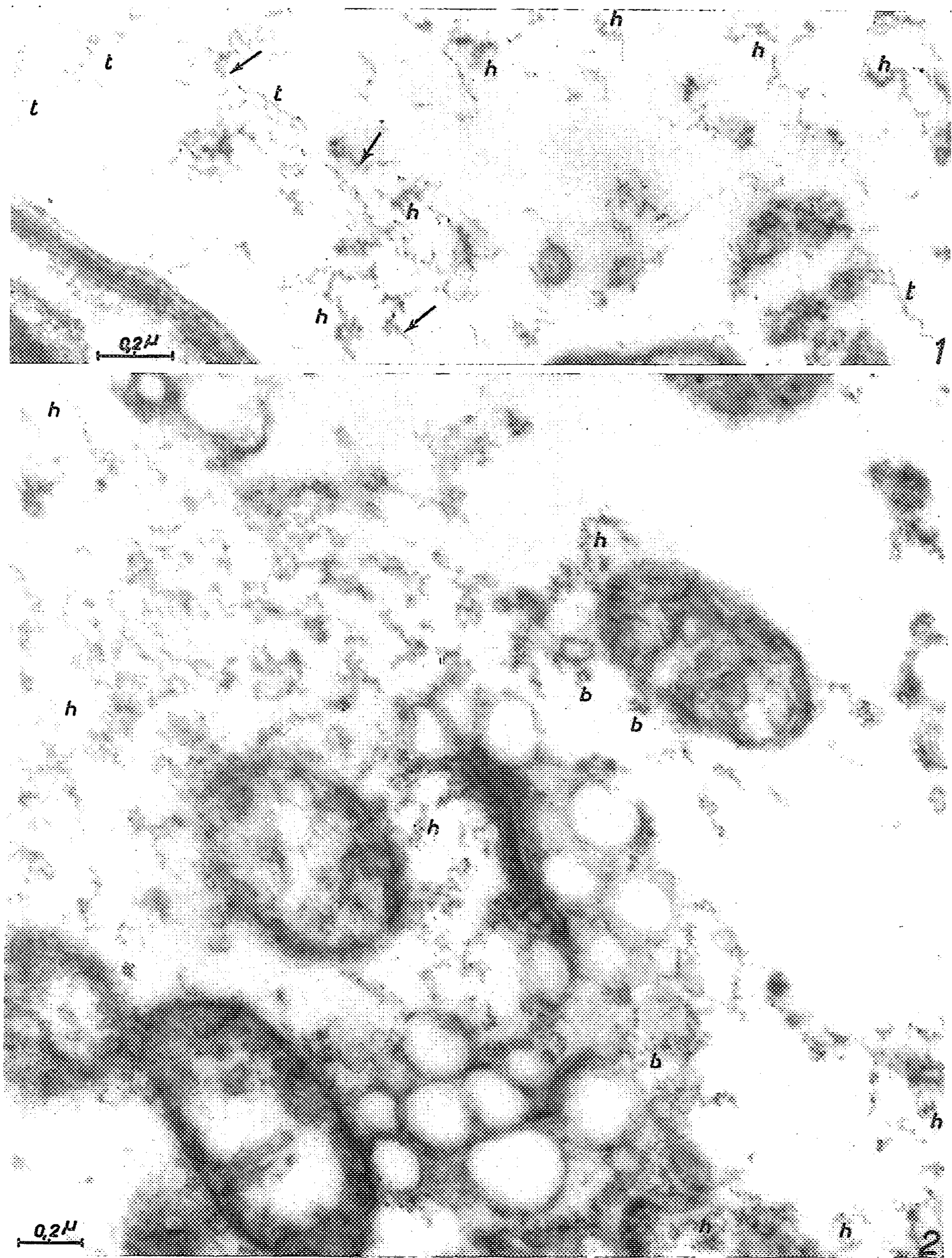
EXPLICATION DES FIGURES.

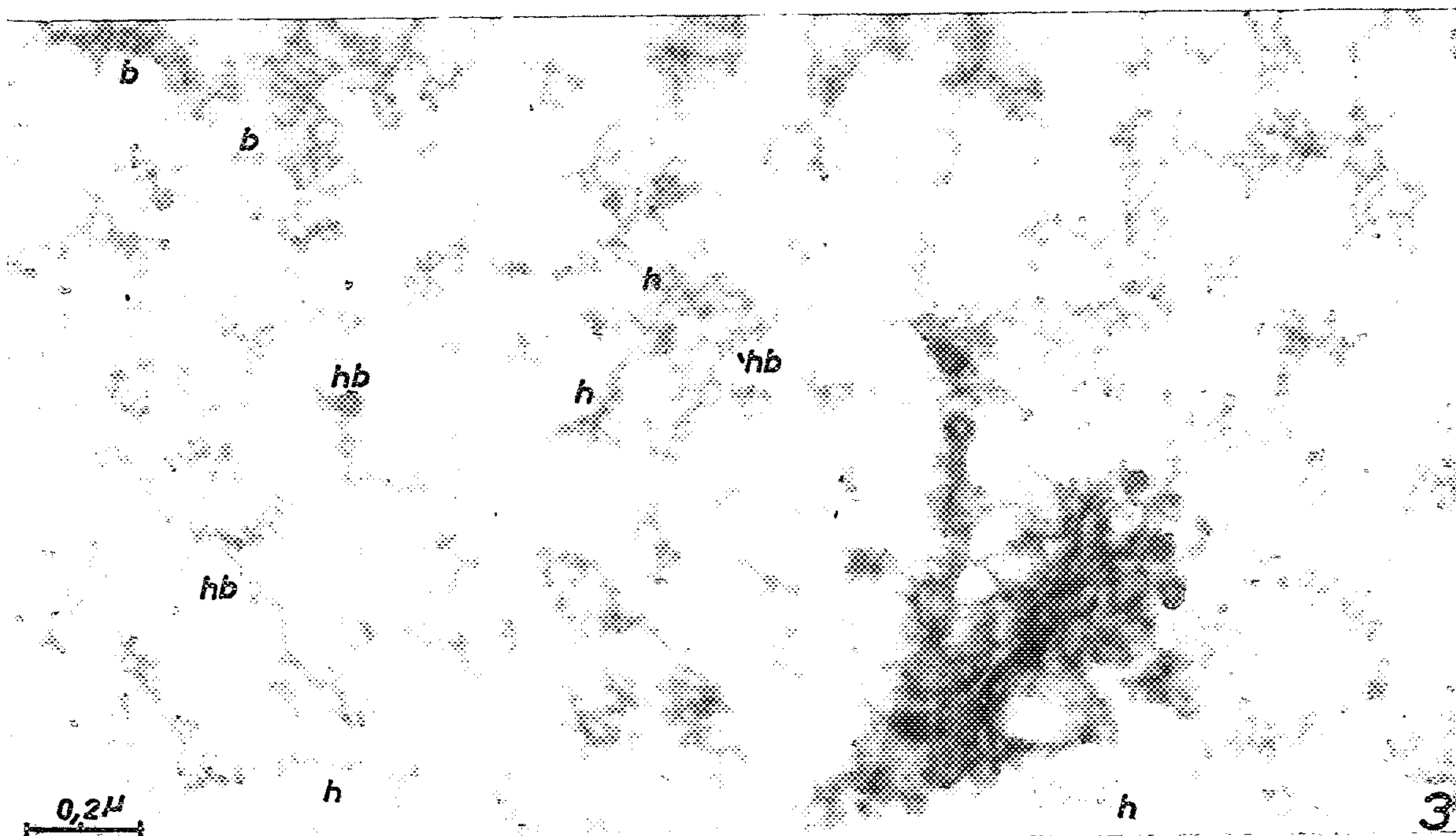
Fig. 1 à 5. — *Cucurbita pepo*. Cellules de faisceaux conducteurs. Fixation selon Palade (OsO_4).

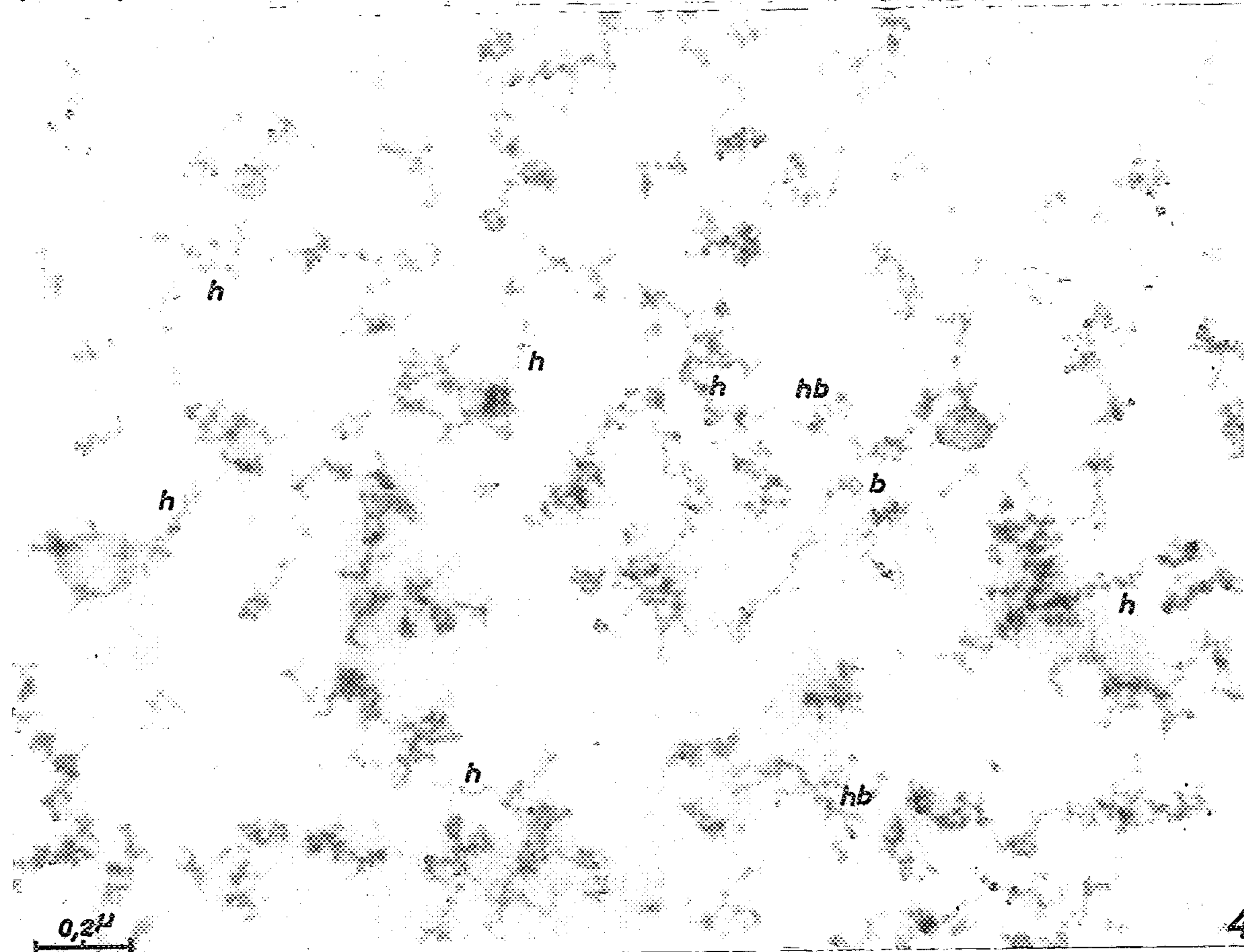
Fig. 1. — Cellule de parenchyme, avec bord d'un chloroplaste. *t*, trame hyaloplasmique constituée d'éléments fibrillaires sinueux et contournés çà et là en hélices; *h*, portions épaissies, hélicoïdales; la substance de l'épaississement a le même aspect que celle des grains ribonucléoprotéiques. Les flèches indiquent des limites de portions épaissies de la trame fondamentale (G × 62 500).

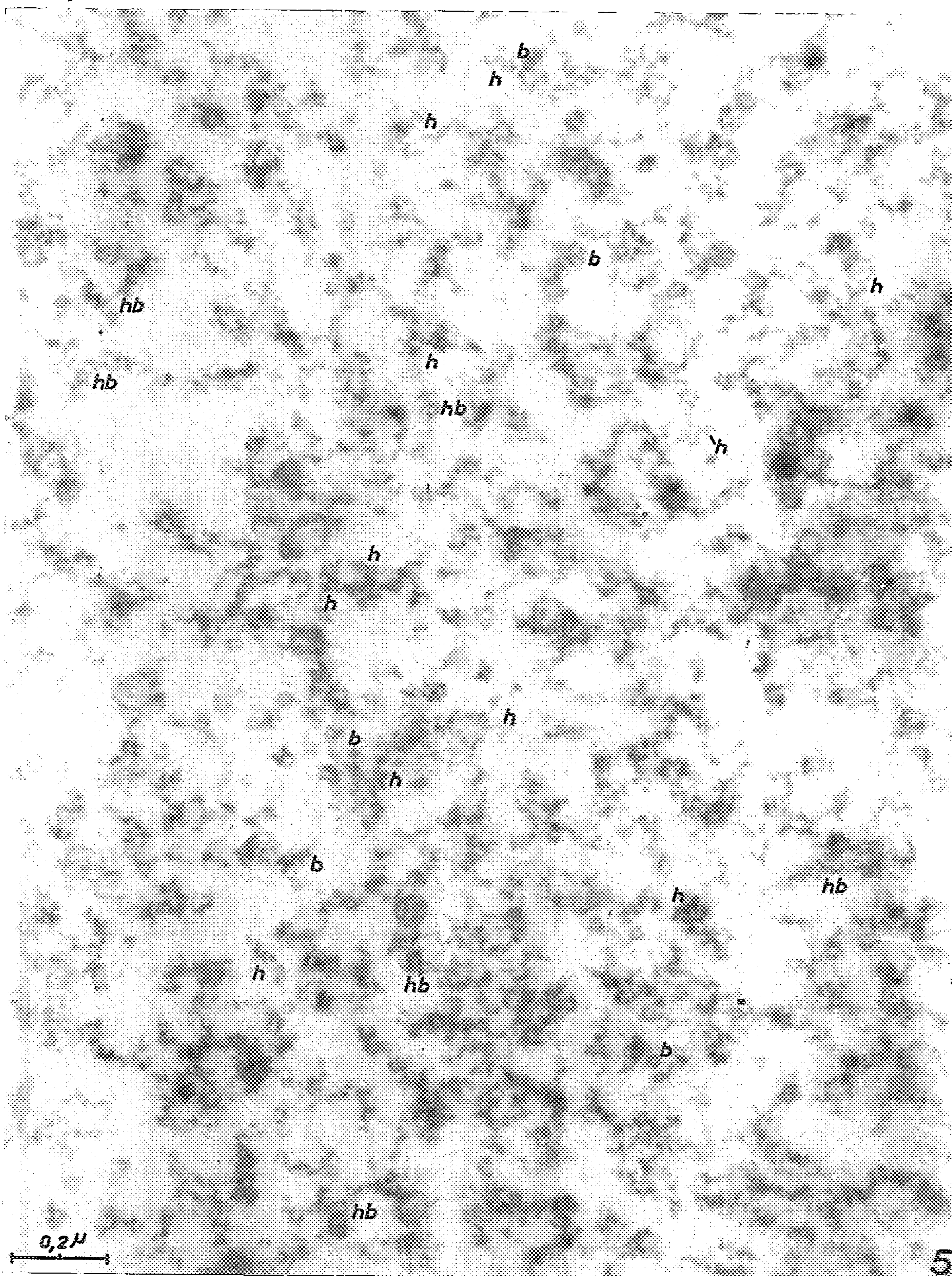
Fig. 2. — Cellule vasculaire en cours de différenciation. Autour de quatre mitochondries, d'un dictyosome entouré de vésicules et des vésicules d'un second, le hyaloplasme montre des grains ribonucléoprotéiques clairsemés. Ces « grains » sont manifestement disposés en séries linéaires contournées et laissent voir çà et là un support hélicoïdal, soit en profil (*h*), soit en vues obliques ou transversales, dessinant des boucles (*b*) (G × 53 600).

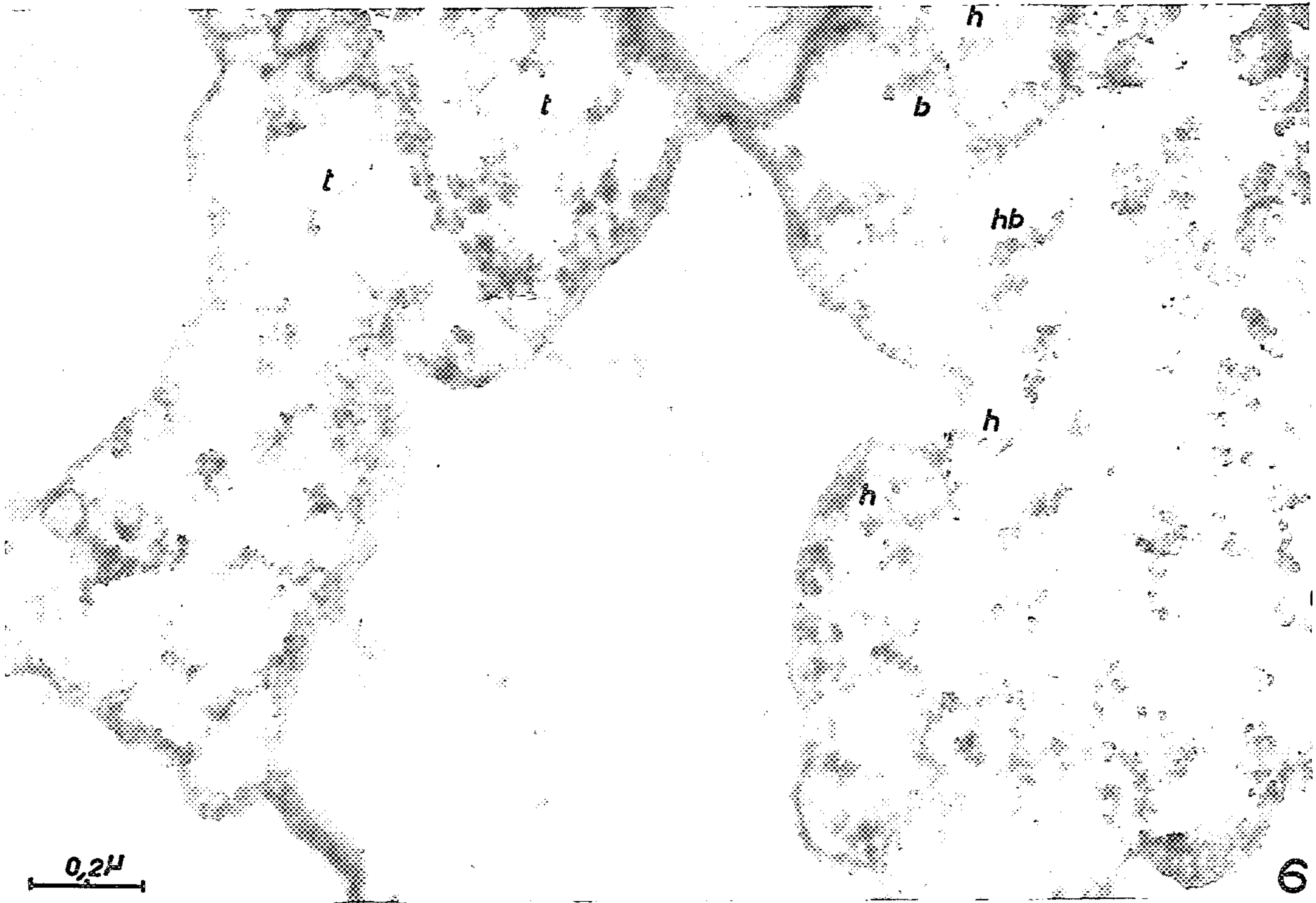
Fig. 3 et 4. — Sections contrastées à l'acide phosphotungstique. La trame fondamentale du hyaloplasme est accentuée, au détriment de l'aspect granulaire. On y voit des profils d'hélices (*h*) dessinant souvent des boucles (*hb*). *b*, boucles plus ou moins isolées (G × 62 500).


t
t
t
h
h
h
h
h
h
t
0,2 μ
1
h
h
b
b
h
h
b
h
0,2 μ
h
h
2


b
b
h
hb
hb
h
hb
h
h
0,2μ
3


h
h
h
hb
h
b
h
h
hb
0,2μ
4


b
h
h
b
h
hb
hb
h
hb
h
h
h
h
b
h
b
h
hb
h
hb
b
hb
0,2 μ
5


h
t
t
b
hb
h
h
0,2μ
6

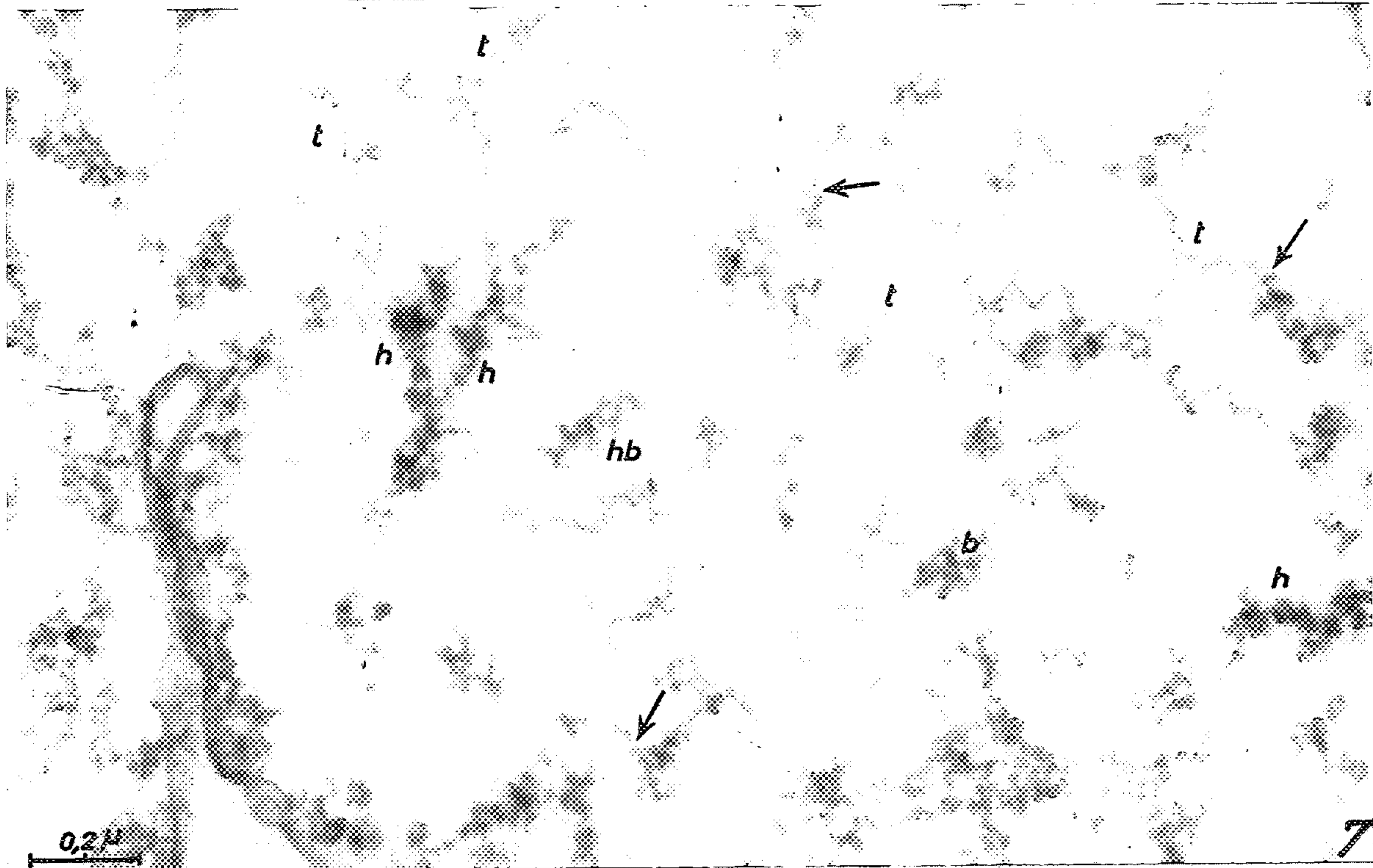

t
t
t
t
h
h
hb
b
h
0,2μ
7

Fig. 5. — Aire cytoplasmique moins appauvrie et *non traitée* par un contrastant. La répartition des « grains R. N. P. » ne masque qu'imparfaitement le support fibreux hélicoïdal. Les boucles (*b*), les contours hélicoïdaux simples (*h*) ou bouclés (*hb*) sont visibles en maints endroits, même hors de ceux repérés par des lettres (G × 80 000).

Fig. 6. — Cellule de jeune feuille d'*Anthoxanthum odoratum*.

L'acide phosphotungstique fait mieux apparaître la trame fondamentale (*t*) et montre que les substances ribonucléiques sont associées à cette trame. Mêmes légendes que précédemment (G × 68 000).

Fig. 7. — Cellule de jeune feuille de *Triticum vulgare*.

Le hyaloplasme montre encore l'association de la trame fondamentale *t* et des substances qui l'épaississent en accentuant les contours irrégulièrement hélicoïdaux (flèches). Mêmes légendes que ci-dessus (G × 62 500).

devient trop considérable, le réseau fibrillaire devient peu apparent et l'on conçoit qu'il soit passé inaperçu dans les cellules méristématiques. Le diamètre des spires des hélices *h* est voisin de 330 Å.

Il est certes difficile d'apprécier le rôle de la fixation dans les formes observées, mais ce qu'on sait des rapports entre les formes des macromolécules elles-mêmes et les formes qui résultent de leurs associations laisse penser que le réseau fibrillaire hyaloplasmique confirme l'existence, déduite d'arguments physicochimiques, de macromolécules protéiques fibreuses dans le cytoplasme fondamental. Il est encourageant de penser que les structures vraisemblablement responsables de phénomènes tels que la thixotropie et la cyclose sont enfin accessibles à l'observation en Microscopie électronique.

Ces structures, décrites dans le cytoplasme de cellules de parenchyme vasculaire et de cellules conductrices de Courge, de feuilles de Graminées, en cours de différenciation, ont été également observées dans le cytoplasme d'*Elodea* et de *Phajus*. De plus, le nucléoplasme présente une trame analogue dans les noyaux sénescents et des fibrilles hélicoïdales ont été vues encore dans la substance stromatique de certains plastes (protéoleucoplastes de *Phajus*), ainsi que dans des vacuoles, où elles représentent probablement le constituant protéique responsable de la coloration vitale.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) P. Sitte, *Protoplasma*, 49, 1958, p. 447-552.
(2) S. Strugger, *Naturwiss.*, 43, 1956, p. 451-452; *Ber. d. D. Bot. Ges.*, 70, 1957, p. 91-108
(3) S. Strugger et H. Lindner, *Protoplasma*, 50, 1958-1959, p. 607-626.
(4) V. Hanzon, L. H. Hermodsson et G. Toschi., *J. Ultrastructure Res.*, 3, 1959, p. 216-227.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Infrastructure et origine des inclusions basophiles du cytoplasme chez le proembryon coenocytique du* Pinus Laricio *Poir.* (*var.* austriaca). Note (*) de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les inclusions basophiles globuleuses, dépourvues de membrane limitante et constituées par un enchevêtrement dense de filaments, représentent des nucléoles non résorbés pendant les premières mitoses du zygote. D'autres formations, également basophiles, sont allongées, filiformes; ce sont les « fibrilles » des auteurs. Elles sont constituées par un assemblage de filaments hélicoïdaux très distincts. L'origine possible de ces derniers éléments, à partir de la substance de ceux des nucléoles qui disparaissent pendant les mitoses de l'œuf, est envisagée.

L'étude, en Microscopie photonique, de la fécondation et des premiers stades du développement embryonnaire chez le *P. Laricio* m'a conduit à montrer la formation d'un « *néocytoplasme* » à partir du suc nucléaire du zygote, libéré dans le cytoplasme maternel au moment de la première mitose de l'œuf ([1]).

Ce néocytoplasme s'enrichit ensuite du nucléoplasme émis par les deux premiers noyaux du proembryon lors de leur division. Il ne se mêle pas, ou très peu, au cytoplasme de l'oosphère. Il englobe les quatre noyaux du proembryon coenocytique et les accompagne dans leur migration au pôle basal de l'oosphère, où il constitue, par la suite, l'essentiel du cytoplasme du proembryon cellulaire.

Le néocytoplasme est chargé d'abondantes *inclusions basophiles* parmi lesquelles on peut distinguer des formations globuleuses, parfois creusées de « vacuoles », et qui ont l'aspect de nucléoles demeurés dans le néocytoplasme après la mitose de fécondation. D'autres inclusions, également basophiles, sont allongées, linéaires, et constituent les « fibrilles » des auteurs ([2]). A partir de la seconde mitose, le néocytoplasme renferme également les constituants figurés habituels du cytoplasme (par exemple des mitochondries). La question de l'origine de ces constituants fera l'objet d'une publication ultérieure.

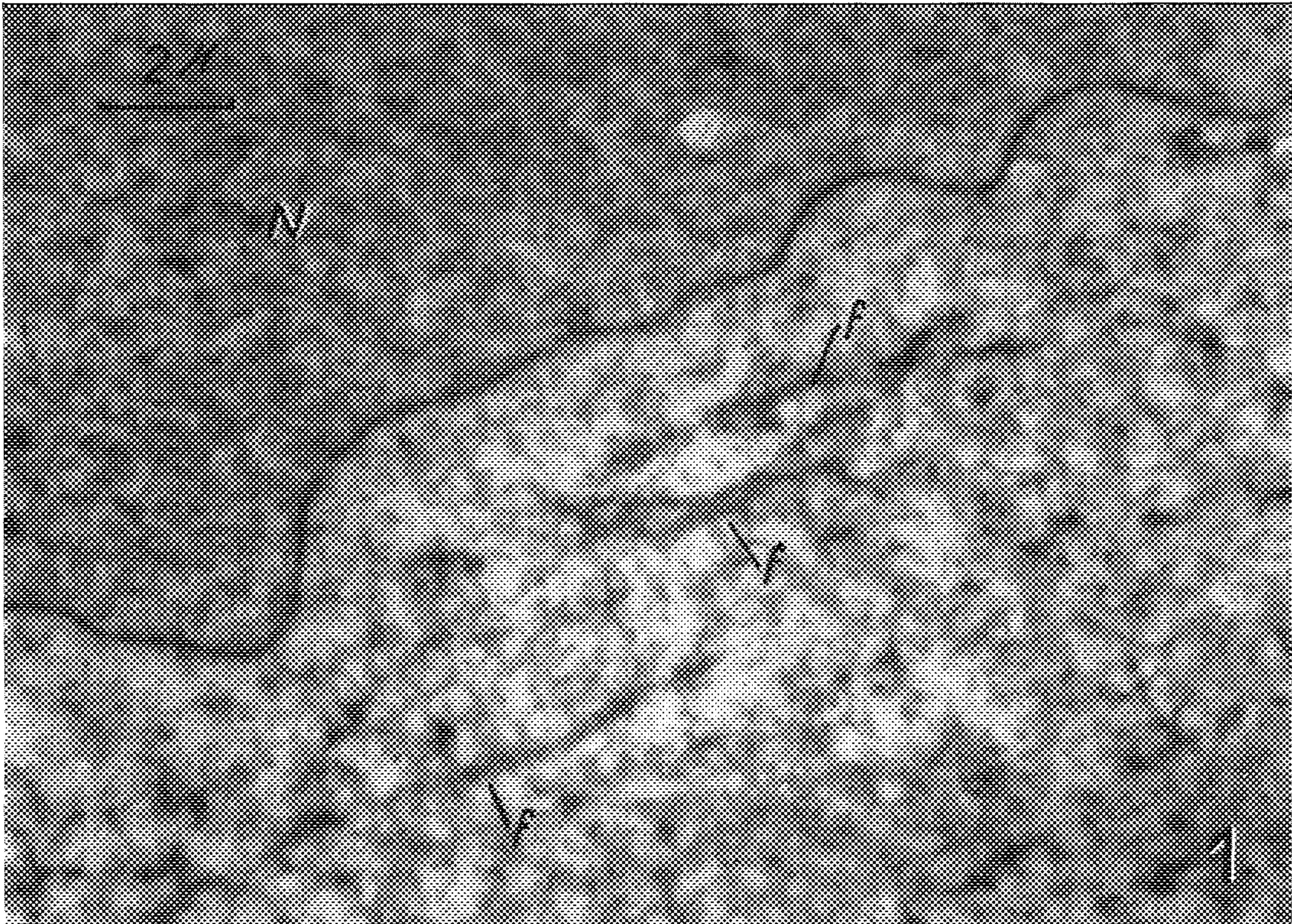
EXPLICATION DES FIGURES.

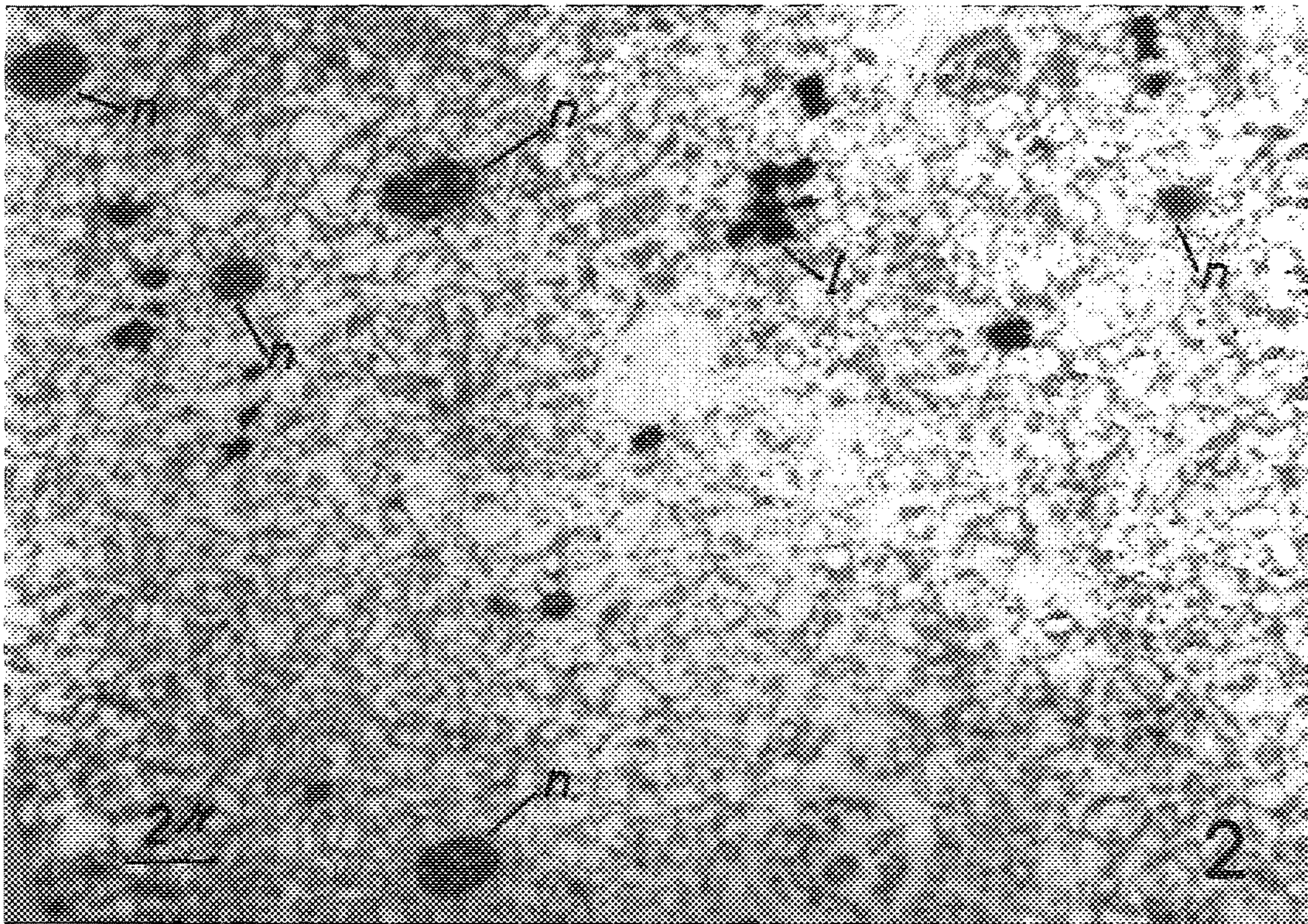
Fig. 1. — Proembryon à deux noyaux. Néocytoplasme avec fibrilles (*f*) à proximité d'un noyau (N) (G × 6 800).

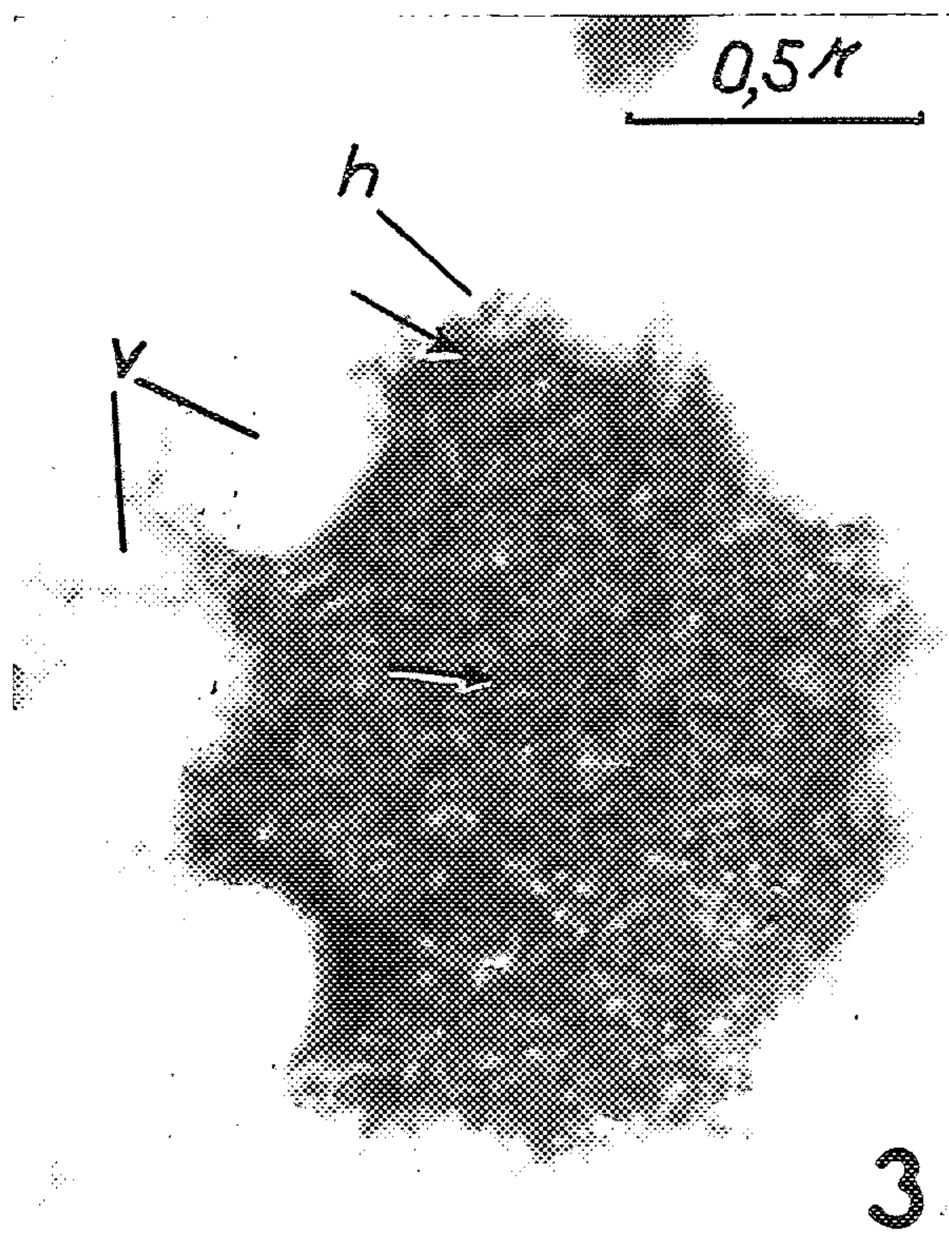
Fig. 2. — Proembryon à quatre noyaux, avant leur migration. Plage de néocytoplasme montrant des inclusions d'aspect nucléolaire (*n*) et des lipides (*l*) (G × 3 400).

Fig. 3, 4 et 5. — Inclusions d'aspect nucléolaire dans le néocytoplasme de proembryons à quatre noyaux. Observer la texture filamenteuse de ces inclusions et certains tracés annulaires désignés par des flèches (G × 48 000) (*e*, saccule endoplasmique; *h*, filament hélicoïdal; *l*, inclusion lipidique; *v*, vésicule endoplasmique).

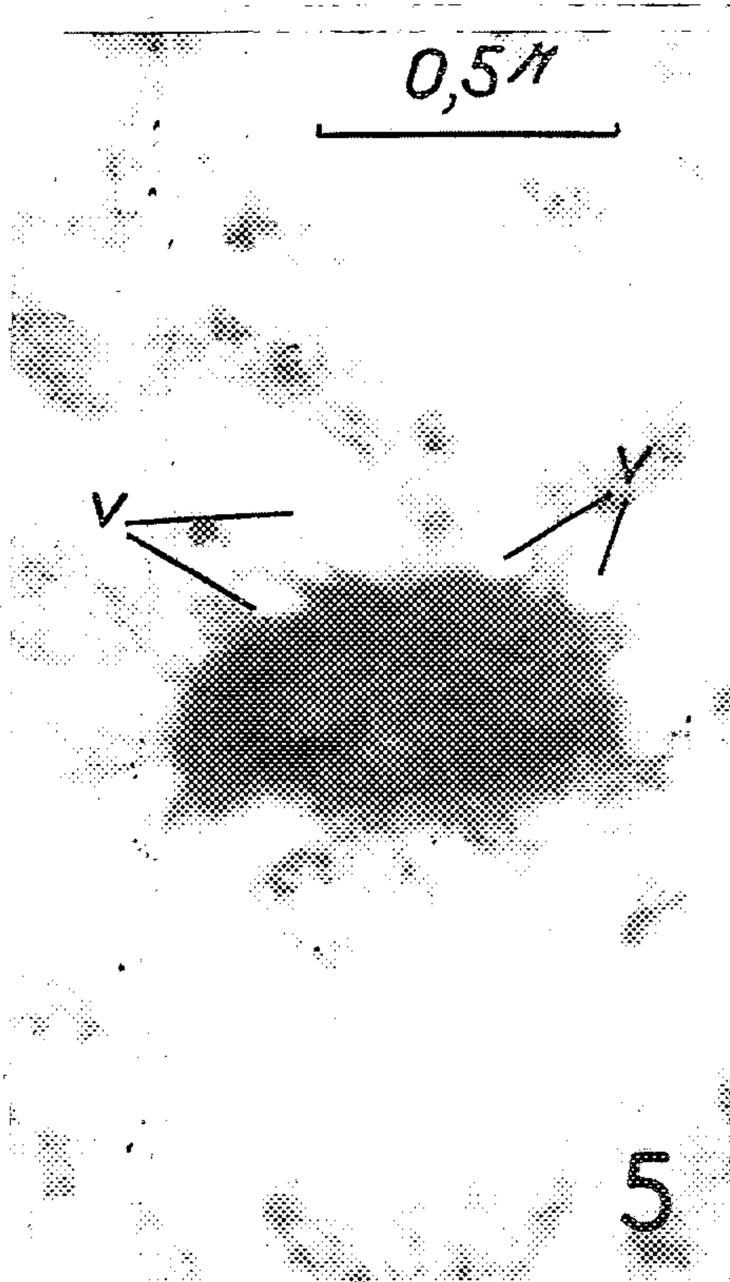
Fig. 6. — Un nucléole en place dans le noyau d'une oosphère non fécondée. La flèche désigne un tracé annulaire (G × 48 000).

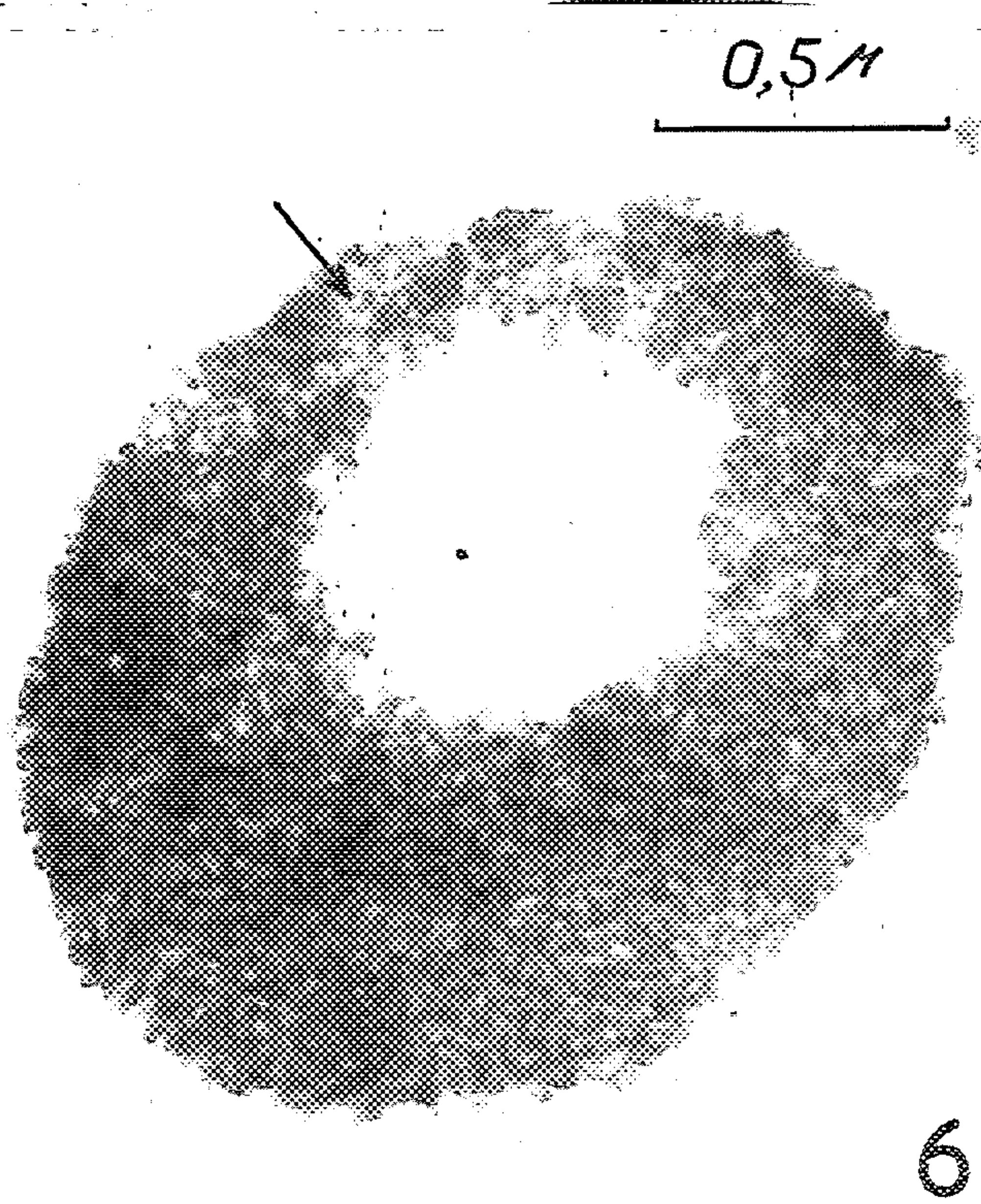

2μ
N
f
f
f
1

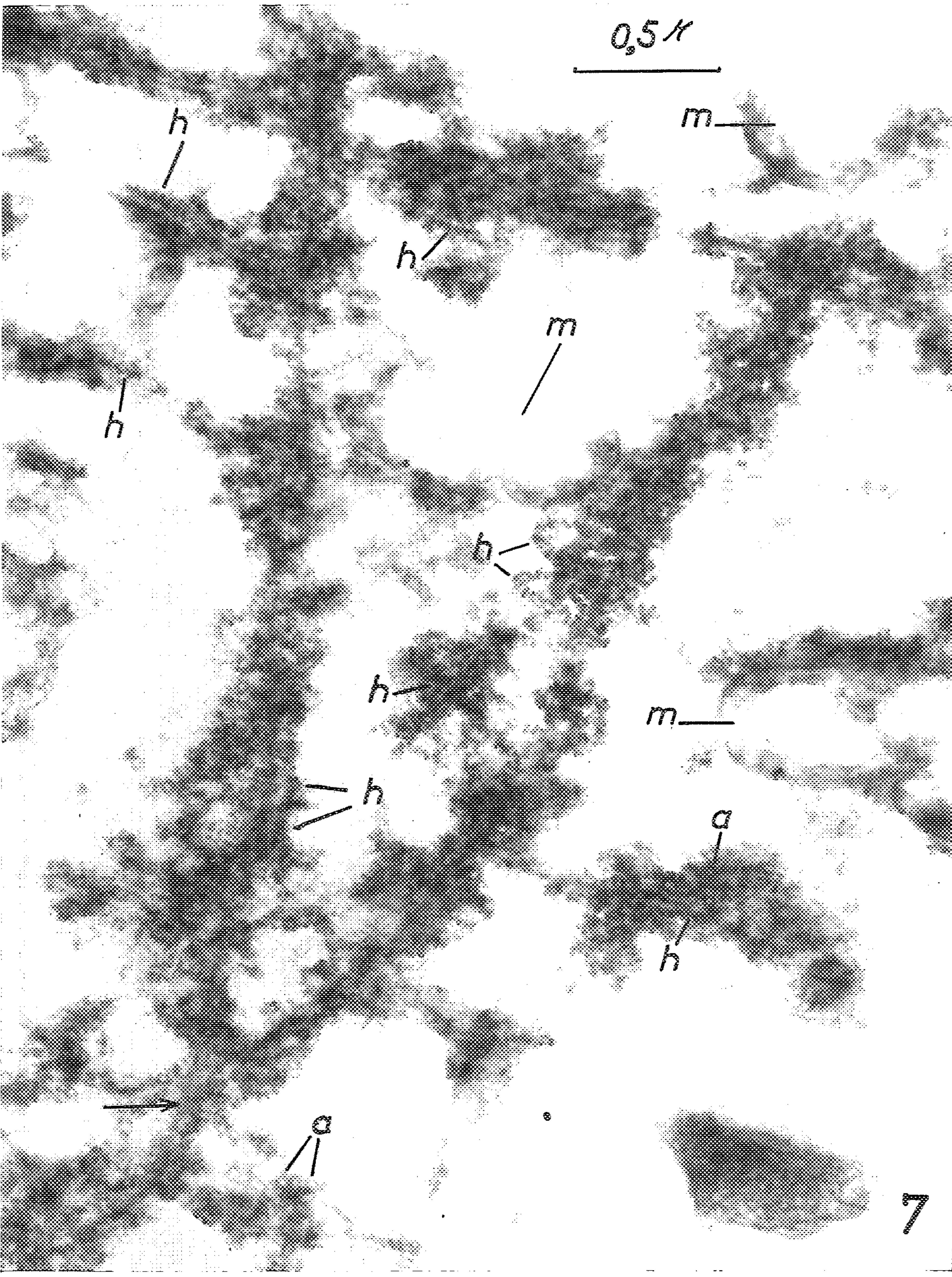

n
n
l
n
n
n
2μ
2

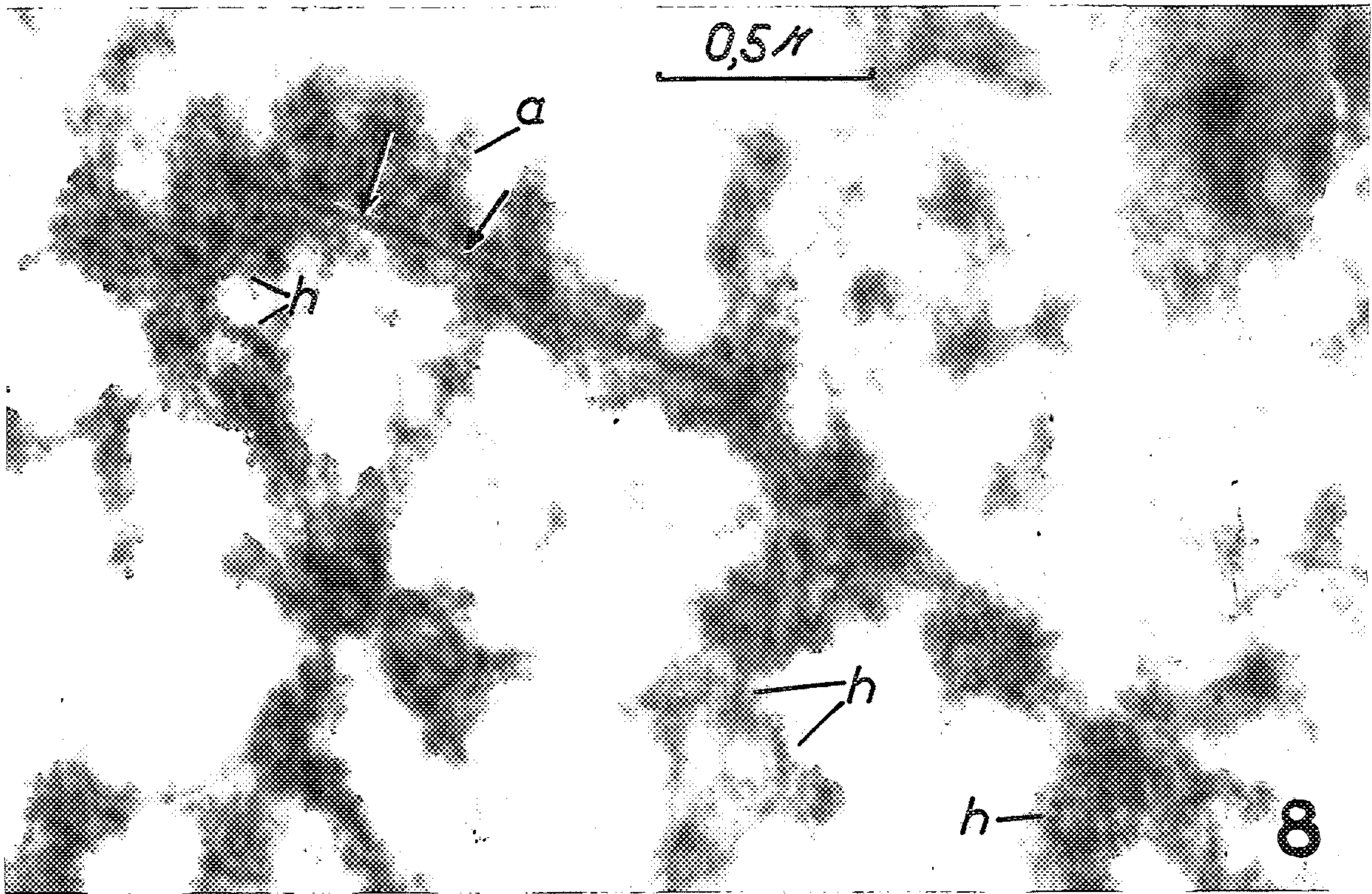

0,5 μ
h
v
3


e
0,5 μ
e
l
4


0,5 μ
v
v
5


0,5 μ
6


0,5 μ
m
h
m
h
h
h
h
m
h
a
h
a
7


0,5 μ
a
h
h
h
8

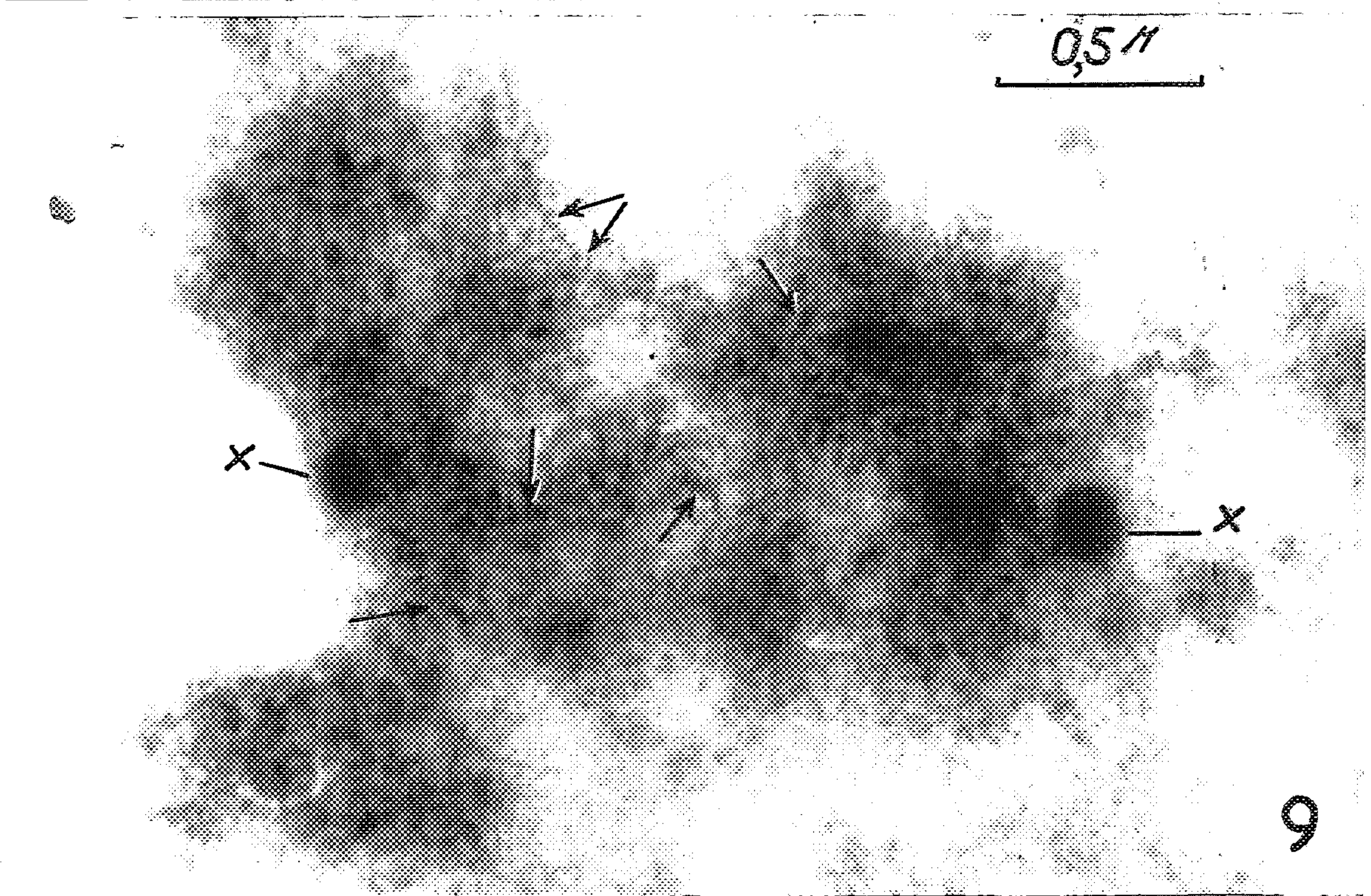

0,5 μ
x
x
9

Fig. 7. — Fibrilles observées à un grandissement élevé dans un proembryon à quatre noyaux (G × 48 000) (*a*, tracé annulaire; *h*, filament hélicoïdal; *m*, mitochondrie). La flèche désigne l'axe d'une fibrille.

Fig. 8. — Fibrille dont l'axe bien visible est désigné par deux flèches (G × 48 000) (*a*, tracé annulaire; *h*, filament hélicoïdal).

Fig. 9. — Un nucléole en place dans le noyau d'une oosphère non fécondée. Observer les nombreux filaments hélicoïdaux dont quelques-uns sont désignés par des flèches (G × 48 000) (*x*, formation dense non identifiée).

L'observation, en Microscopie électronique, de proembryons coenocytiques, a permis de préciser l'organisation du néocytoplasme, et plus particulièrement, celle des inclusions basophiles.

1. *Les inclusions d'apparence nucléolaire.* — Ces inclusions, présentées dans les figures 2, 3, 4 et 5, sont dépourvues de membrane limitante et leur matière est au contact immédiat du cytoplasme ou de certaines de ses inclusions telles que des vésicules endoplasmiques, toujours abondantes dans le cytoplasme des proembryons coenocytiques (*fig.* 3, 4 et 5). L'aspect de leurs coupes est celui d'un lacis serré de lignes sombres qui correspondent certainement aux sections d'un grand nombre d'éléments filamenteux enchevêtrés.

De tels caractères sont exactement ceux qu'on observe chez les nucléoles en place dans le noyau de l'oosphère, avant sa fécondation (*fig.* 6). Si l'on ajoute que ces inclusions, souvent « vacuolaires », présentent une forte affinité pour les colorants basiques, on peut donc les considérer comme d'incontestables nucléoles, non résorbés au moment des premières mitoses du zygote.

Ces nucléoles, matériel ribonucléique abondant, semblent se disperser par la suite dans le cytoplasme embryonnaire.

2. *Les fibrilles.* — Elles apparaissent, dès la fécondation, dans l'ancien suc nucléaire de l'oosphère, tandis que les nucléoles les plus volumineux se désagrègent (les autres n'étant pas résorbés). Ces fibrilles persistent ensuite dans le néocytoplasme où elles demeurent généralement près des noyaux.

Aux faibles grandissements du microscope électronique les fibrilles se présentent comme des formations rectilignes, très opaques aux électrons (*fig.* 1). Examinée à un grossissement élevé, chacune d'elles se montre constituée par un amas d'éléments osmiophiles groupés autour d'une sorte d'axe dont on ne peut dire s'il est plein ou tubulaire (*fig.* 7 et 8). Certains de ces éléments, apparemment ponctiformes, pourraient être assimilés à des grains de Palade. Mais on observe le plus souvent des profils de contour général allongé, dont les plus caractéristiques ont une forme hélicoïdale évidente (*fig.* 7 et 8). On peut d'ailleurs distinguer aussi des sortes d'anneaux qui sont, soit isolés au milieu des autres tracés, soit groupés en chapelet (*fig.* 7 et 8). Toutes ces images sont interprétées comme correspondant à différents plans de coupe intéressant des *filaments enroulés en hélice.* L'épaisseur d'un filament est de 120 Å environ, le diamètre de l'hélice mesure 400 Å et la hauteur de son pas est de l'ordre de 200 Å.

De tels aspects sont à rapprocher des observations faites par S. Strugger dans le cytoplasme de l'*Allium cepa* (³). Cet auteur y décrit des filaments spiralés, les *cytonémas*, qui constituent, à ses yeux, la trame fondamentale du cytoplasme. L'existence des cytonémas est contestée par de nombreux chercheurs pour qui ces formations sont des artéfacts consécutifs à l'emploi de l'acétate d'uranyle dans le liquide fixateur. Cette objection n'est pas valable à propos des présentes observations, le matériel ayant été fixé dans une solution tamponnée d'acide osmique, sans aucun traitement par l'acétate d'uranyle ou tout autre contrastant.

Néanmoins il ne semble pas qu'une assimilation des formations hélicoïdales que nous décrivons, aux cyténomas de Strugger puisse être faite sans réserve, et ceci pour les raisons suivantes :

1° Les dimensions des deux types d'inclusions diffèrent.

2° Les filaments sont le plus souvent, groupés en amas constituant des « fibrilles » tandis que les cytonémas sont dispersés dans toute l'étendue du cytoplasme.

L'observation d'embryons plus âgés permettra sans doute de connaître l'évolution ultérieure des « fibrilles » et des filaments hélicoïdaux. De même, l'étude en microscopie électronique des différentes phases de la première mitose du zygote devrait conduire à préciser l'origine de ces éléments. En attendant cette dernière étude, que nous n'avons pu encore faire, un rapprochement peut être établi entre l'aspect de ces formations et celui de certains nucléoles observés dans des oosphères, avant la fécondation. Leur contour est mal dessiné, leur texture est lâche et peut-être s'agit-il de nucléoles en voie de dispersion (*fig.* 9). Leur organisation est remarquable car, comme dans les fibrilles du cytoplasme des proembryons, elle est formée par un amas de filaments hélicoïdaux comparables en tous points à ceux des fibrilles (*fig.* 9). Il est raisonnable de penser, à titre d'hypothèse, que les formations en hélice du cytoplasme des embryons proviennent de la matière de ceux des nucléoles qui sont résorbés, pendant les premières mitoses du zygote.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(¹) H. Camefort, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2014.
(²) D. A. Johansen, *Plant embryology*, Waltham, Mass. U. S. A., 1950.
(³) S. Strugger et H. Lindner, *Protoplasma*, 50, 1958-1959, p. 607.

(*Laboratoires de Botanique de la Sorbonne et de l'École Normale Supérieure.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Solanacées. Développement de l'embryon chez le* Browallia demissa *L.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

L'étude embryogénique du *Browallia demissa* L. confirme l'homogénéité des Salpiglossidées et ajoute un argument favorable à l'inclusion des *Petunia* dans cette tribu des Solanacées.

Les Salpiglossidées se distinguent de toutes les autres Solanacées par la réduction de leur androcée; l'étamine postérieure est absente; les étamines résiduelles sont souvent de tailles inégales ou partiellement avortées. La tribu comprend assurément neuf genres ([1]) auxquels on peut en ajouter un dixième, les *Petunia* ([2]). Les *Petunia* conservent cinq étamines, mais la postérieure est plus petite que les deux voisines, elles-mêmes moins longues que les deux antérieures; ils ont, d'autre part, une corolle à symétrie nettement bilatérale.

R. Souèges ([3]) a étudié l'embryogénie d'une Salpiglossidée typique, le *Schizanthus pinnatus* R. et P., et également celle d'un *Petunia*, le *Petunia nyctaginiflora* Jun. Il a trouvé chez ces espèces les plus grandes ressemblances avec le type fondamental de l'*Hyoscyamus niger* ([4]). Les formes embryonnaires ont un développement régulier; elles s'inscrivent toutes dans le troisième groupe de la Classification périodique où elle se rattachent au mégarchétype V, caractérisé par la formule $cb = co + s$.

Les éléments séparés, vers le bas, par segmentation transversale des quatre premières cellules intérieures de la partie hypocotylée, donnent non seulement les initiales de l'écorce de la racine, comme chez les *Nicotiana*, mais encore les initiales de la stèle radiculaire.

Étant donné la grande confusion qui règne dans toutes les autres tribus de Solanacées où des espèces, des genres à formes régulières voisinent avec d'autres qui ont des formes moins régulières ou totalement irrégulières, il nous a paru opportun de vérifier les lois du développement embryonnaire sur une nouvelle Salpiglossidée typique, le *Browallia demissa* L.

La tétrade du *Browallia demissa* L. appartient à la catégorie C_2 (*fig.* 1). Par division, verticale en *cc* et *cd*, transversale en *m* et *ci*, il se développe un proembryon octocellulaire à six étages (*fig.* 4). Les cellules situées en *cc* et *cd*, c'est-à-dire les quadrants, prennent des cloisons longitudinales et donnent quatre octants supérieurs et quatre octants inférieurs (*fig.* 5). A partir de cette génération qui est la troisième, la puissance égale de division des blastomères n'est pas conservée : elle est plus importante au niveau des octants que dans les cellules provenant de *m* et de *ci*. Les octants supérieurs engendrent la partie cotylée *sensu lato*, les octants inférieurs la partie hypocotylée. Au niveau des octants inférieurs, après

séparation du dermatogène (*fig.* 6 à 8), les cellules circumaxiales prennent des cloisons transversales (*fig.* 9 à 10). Les éléments séparés vers le bas à l'aide de cloisons obliques isolent les premiers éléments du plérome et de l'écorce au sommet radiculaire (*fig.* 11). Au niveau des éléments séparés vers le haut, l'identification du périblème et du plérome se fait à l'aide de cloisons verticales (*fig.* 11 et 12).

La cellule supérieure *d* du suspenseur donne la portion médiane de la coiffe dont les portions latérales sont engendrées par les éléments les plus inférieurs du dermatogène de l'axe hypocotylé (*fig.* 16).

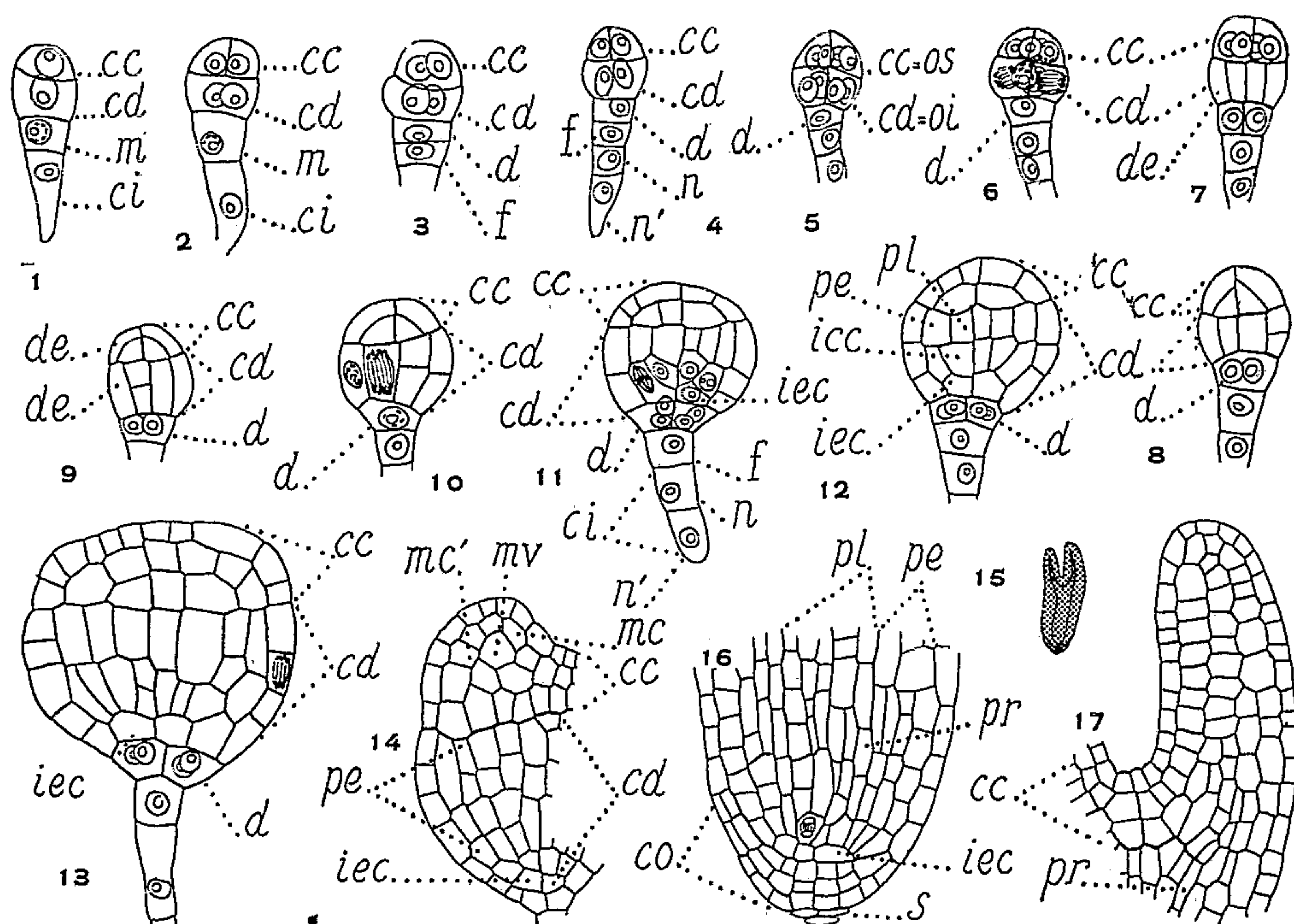


Fig. 1 à 17. — *Browallia demissa* L. Développement de l'embryon : *cc*, cellule supérieure de la tétrade ou partie cotylée *sensu lato*; *cd*, cellule subterminale de la tétrade ou partie hypocotylée; *m*, cellule intermédiaire de la tétrade; *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *d*, cellule-fille supérieure de *m* ou primordium de la coiffe; *f*, cellule-fille inférieure de *m*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *os*, octants supérieurs; *oi*, octants inférieurs; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *icc*, initiales du cylindre central de la racine; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *pr*, péricycle; *co*, coiffe; *s*, suspenseur; *mc*, méristème cortical externe du cotylédon; *mc'*, méristème cortical interne du cotylédon; *mv*, méristème vasculaire du cotylédon. (G × 370, 270 en 16 et 17, 35 en 15.)

Les observations embryogéniques relatives au *Browallia demissa* L. se rapprochent tout à fait de celles que R. Souèges a faites à propos du *Petunia nyctaginiflora*. On eût pu se demander, compte tenu de la seule étude du *Schizanthus pinnatus*, si les Salpiglossidées typiques ne se différenciaient pas des *Petunia* par un léger retard dans l'identification des initiales du cylindre central et de l'écorce de la racine. Or, cette différenciation est aussi rapide chez les *Browallia* que chez les *Petunia* et ces

deux genres se comportent, à cet égard, comme les types de l'*Hyoscyamus niger* et de l'*Atropa Belladona*.

Dans l'état actuel des choses, l'embryogénie des Salpiglossidées, auxquelles nous joignons les *Petunia*, nous apparaît homogène, semblable à celle des *Hyoscyamus*, des *Atropa* et de certains *Solanum* à formes régulières. Elle diffère, au contraire, de celle des *Nicotiana* dont les initiales de la stèle radiculaire n'ont pas le mode d'origine qu'on observe chez les autres Solanacées.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) ENGLER et PRANTL, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 4, 3 Abt., *b*, 1895, p. 4.

(2) PH. VAN TIEGHEM, *Traité de Botanique*, 2, 1891, p. 1710.

(3) R. SOUÈGES, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 83, 1936, p. 570-577.

(4) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., Partie spéciale : *Première période du système*, Paris, 1948.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques propriétés du complexe phénolase de* Lycopersicum esculentum *Mill.* Note (*) de Mme **Charlotte Lacave-Beauchamp**, présentée par M. Raoul Combes.

Le « complexe phénolase » présente, selon les organes étudiés, des activités entièrement différentes vis-à-vis du *p*-crésol, du pyrocatéchol ou de tout autre *o*-diphénol, et de l'hydroquinone. L'oxydation de l'hydroquinone par la racine peut être induite non seulement par un *o*-diphénol mais encore par des traces de sels ferreux, stanneux ou cuivreux.

J'ai montré que le traitement de jeunes plantules de Tomate par l'acide gibberellique avait une répercussion sur le contingent enzymatique ([1]). Dans cette Note, je me propose d'envisager le comportement du « complexe phénolase » des plantes normales. Les essais ont porté sur des plantules âgées de huit jours, les racines, les hypocotyles et les feuilles cotylédonaires ont été séparés; à ce stade, 1 000 plantes homogènes conduisent pour ces organes à des poids secs respectifs de : 0,24, 0,79 et 0,71 g. Les résultats obtenus ont été confirmés à partir de plantes âgées d'un mois. Enfin, l'étude des plantes adultes à la floraison apporte des données supplémentaires concernant les tiges et les feuilles.

On sait que le complexe phénolase a deux actions bien distinctes ([2]) : dans une première phase il oxyde les monophénols (crésolase) et, dans une seconde, transforme l'*o*-diphénol formé en quinone correspondante (catécholase); ces deux propriétés ne peuvent être dissociées. Pour des temps courts, dans les conditions expérimentales définies précédemment ([1]), j'ai constaté que les activités crésolase et catécholase varient, en général, dans le même sens et que leur rapport dépend de l'origine du catalyseur. Pour des temps d'action prolongés, on observe :

— qu'une faible activité crésolase s'accompagne d'une activité catécholase s'arrêtant brutalement; il s'agit là d'un phénomène connu;

— que si l'activité crésolase est forte, il n'y a pas d'arrêt brutal de l'activité de l'*o*-diphénolase.

Tableau I.

		Tiges				Feuilles de					
		principales.		secondaires.		tiges principales.		tiges secondaires.			
Catécholase.	Racines.	E.	CC.	E.	CC.	−R.	+R.	−R.	+R.	Feuilles âgées.	Bourgeons terminaux.
Valeur enzymatique...	450	120	110	90	75	400	250	350	230	50	600
$Q\ O_2$/60 mn.........	300	15	20	15	15	55	50	50	45	40	250

Chez les jeunes plantules, les manifestations de ces deux possibilités peuvent être observées : activité crésolase élevée sans inactivation de la catécholase pour les racines, activité crésolase presque nulle pour les feuilles cotylédonaires, comportement intermédiaire pour les hypocotyles. *Chez les plantes adultes*, la différence entre racines et organes aériens se retrouve (tableau I). Elle est particulièrement nette entre racines et feuilles

âgées; cependant, il faut noter que les bourgeons terminaux se comportent comme les racines.

De plus, l'examen des valeurs enzymatiques montre l'existence d'un gradient de répartition de l'enzyme : les parties jeunes sont les plus actives, le maximum s'observant pour le bourgeon terminal; la tige principale a des activités supérieures à celles des tiges secondaires (E, écorce; CC, cylindre central); enfin, la présence d'un rameau (+ R) à l'aisselle d'une feuille conduit, pour cette dernière, à des valeurs enzymatiques bien moins élevées.

En ce qui concerne l'inactivation de la catécholase (mesure de Q O_2/60 mn) j'ai constaté :

— qu'il ne s'agit pas d'une inhibition : si, après arrêt de l'oxydation, on ajoute une nouvelle quantité de matériel enzymatique, l'absorption d'oxygène reprend normalement;

— qu'entre 4,5 et 7,5 le pH est sans influence sur l'activité oxydasique des feuilles, ce qui est conforme aux travaux de Wright et Mason ([3]). Par contre, dans le cas des racines et des hypocotyles, l'oxydation à pH 4,6 est moitié de celle observée à 6,5, pH optimal;

— que l'inactivation de la catécholase entraîne celle de la crésolase ([2]), et que le passage du cuivre du complexe phénolase sous forme cuivrique n'est pas responsable de l'inactivation de la crésolase : l'addition de chlorure cuivreux à diverses concentrations ne modifie pas le phénomène;

— que l'absorption continue d'oxygène dans le cas des racines n'est pas due à une réaction secondaire des quinones avec les acides aminés;

— enfin, que les réducteurs tels que le glutathion n'ont aucune influence sur les possibilités oxydantes des feuilles, mais inhibent l'oxydation due aux racines.

Le complexe phénolase présente donc des propriétés bien différentes selon les organes de Tomate étudiés.

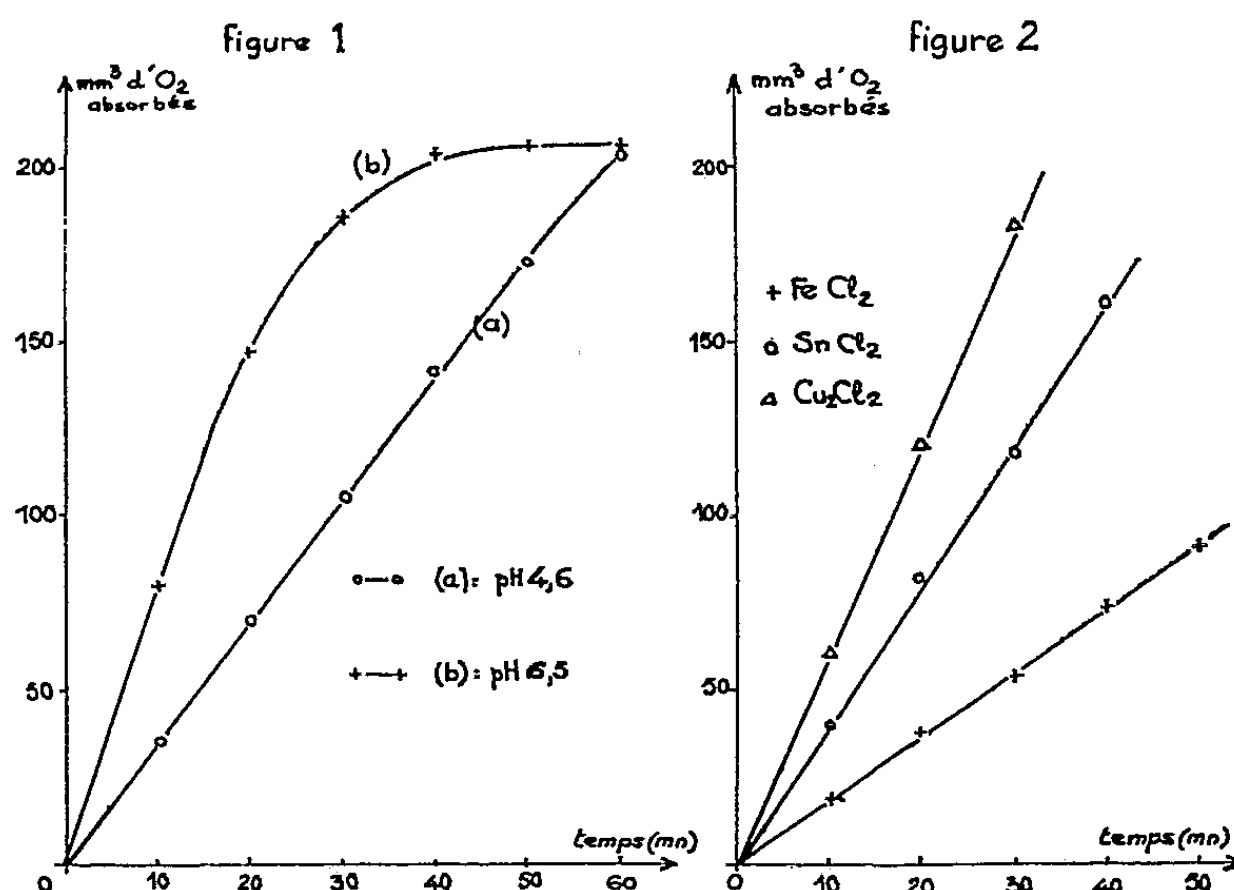
Tous les organes, sauf les racines, oxydent l'hydroquinone. Ce phénol est un substrat de la laccase mais celle-ci n'intervient pas dans la Tomate. J'ai vérifié que des traces d'*o*-diphénol ([2]), peuvent déclancher l'oxydation de l'hydroquinone dans les racines par le complexe phénolase et que l'acide chlorogénique se révèle plus efficace que le catéchol : il est encore actif à la concentration M/500 000.

L'oxydation de l'hydroquinone par les racines, entre pH 4,6 et 6,5 et en présence d'une concentration donnée en acide chlorogénique conduit à une consommation globale d'oxygène qui n'est pas modifiée en fonction du temps. Mais, alors qu'à pH 4,6, la courbe 1 représentative du phénomène est une droite (*a*), à pH 6,5 on observe une oxydation rapide puis une inhibition (*b*) (*fig.* 1). Par contre l'oxydation de l'hydroquinone dans les mêmes conditions, mais par le système enzymatique des feuilles n'est pas influencée par la valeur du pH (tableau II).

TABLEAU II.

Acide chlorogénique.	M/10 000.		M/100 000.		M/200 000.		M/500 000.	
pH	4,6	6,5	4,6	6,5	4,6	6,5	4,6	6,5
Q O_2/60 mn (racines)	300	300	248	252	286	290	60	58

Si l'on élimine les phénols des feuilles par épuisement à l'alcool ou à l'acétone on constate qu'elles conservent malgré tout leur faculté d'oxyder le *p*-diphénol : c'est donc un autre facteur qui est responsable de cette catalyse dans les feuilles. Dans les racines l'*o*-diphénol inducteur peut être remplacé par des traces de sels métalliques. C'est le cas des chlorure cuivreux, stanneux et ferreux, le premier étant le plus actif (*fig.* 2).



Ces derniers essais mettent en lumière une nouvelle différence de comportement du complexe phénolase des racines et des feuilles d'un même individu et l'on est en droit de se demander si la protéine enzymatique se présente sous la même forme dans les différents organes.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(¹) C. Lacave, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2430.

(²) J. M. Nelson et C. R. Dawson, *Adv. Enzymol.*, 4, 1944, p. 99-152; W. Franke, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 12 (1), 1960, p. 401-455; H. S. Mason, *Adv. Enzymol.*, 16, 1955, p. 105-184.

(*Laboratoire de Physiologie végétale,*
3e *cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Transformation de feuilles en vrilles par traitement gibbérellique* (Lactuca saligna *L.*, *var. annuelle*). Note (*) de

M. ANTONIN TRONCHET, Mme JOSETTE TRONCHET et M. JEAN MARCHAL, présentée par M. Raoul Combes.

L'un des effets les plus remarquables du traitement est une transformation très accusée des feuilles, qui montrent une tendance prononcée à prendre la conformation et le comportement de véritables vrilles.

Des plants de *Lactuca saligna* (var. annuelle) sont cultivés sur sable siliceux irrigué de milieu de Knop dilué, dans des conditions uniformes de température ($22 \pm 0{,}5^{\circ}C$) et de lumière (éclairement continu tombant de quatre tubes « Phytor » : 2 500 à 3 000 lx au niveau du bourgeon apical).

Au 6e jour après le semis ces plants sont répartis en deux lots homogènes groupant au total une soixantaine de sujets. Ceux d'un lot servent de témoins; ceux de l'autre lot reçoivent tous les deux jours une goutte d'une solution aqueuse à 100.10^{-6} d'acide gibbérellique (à l'état de sel potassique) déposée sur le bourgeon apical.

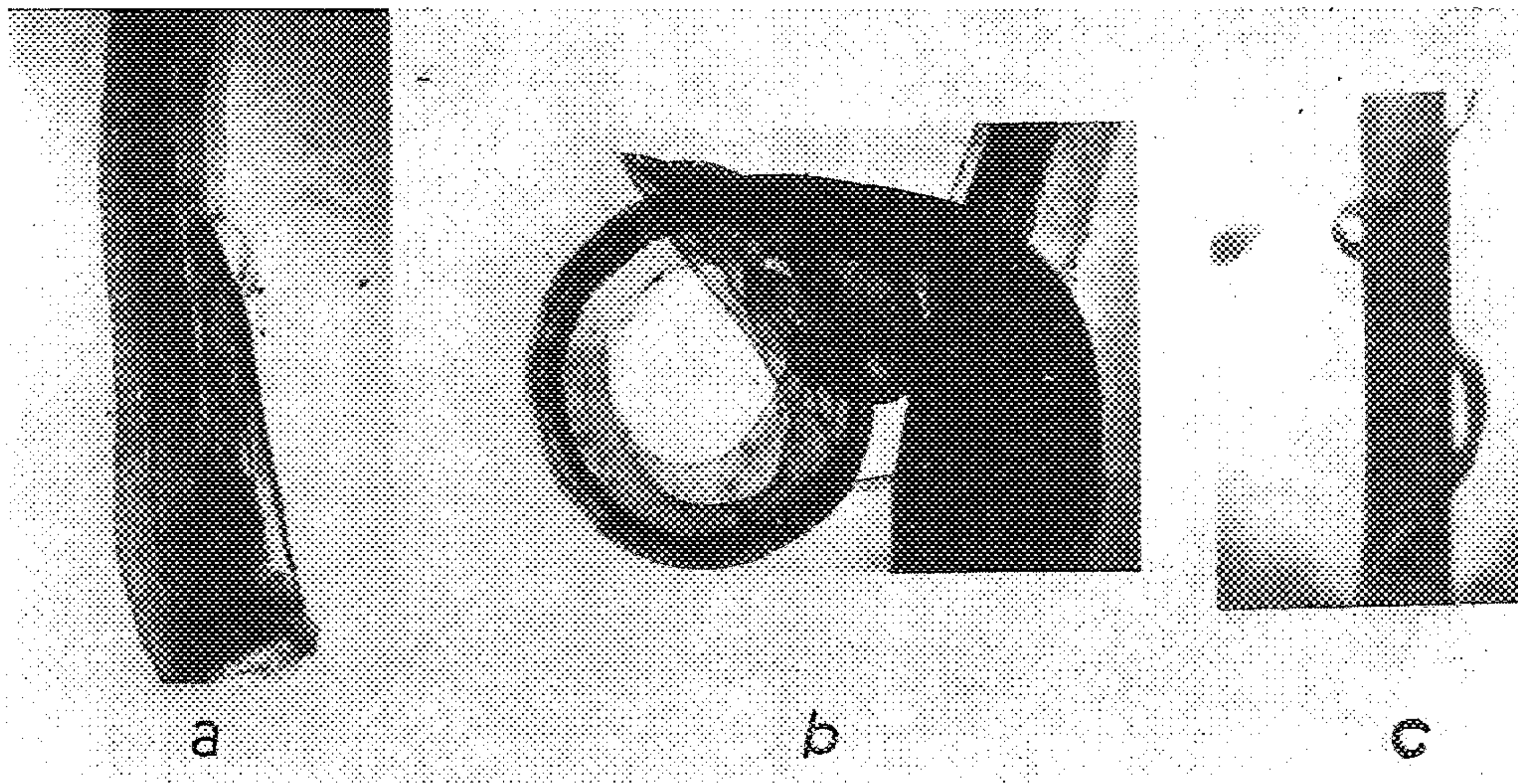


Fig. 1 *a*. — Jeunes feuilles d'un plant témoin (d'après une préparation javellisée et colorée).
Fig. 1 *b*. — Jeunes feuilles d'un plant « gibbérelliné » (d'après une préparation javellisée et colorée).
Fig. 1 *c*. — Feuille de plant « gibbérelliné » enroulée autour d'un tuteur.

Les plants traités deviennent vite très différents. Les tiges des témoins sont relativement fermes et croissent plus ou moins verticalement sans présenter de mouvements révolutifs mesurables. Les sujets traités sont beaucoup plus grêles et quelque peu chlorotiques. Leur vigueur et leur longévité sont fortement diminuées, la nécrose survenant pour beaucoup

d'entre eux au bout de quelques semaines, au stade de 3, 4 ou 5 entre-nœuds. La courbe de croissance longitudinale de la tige de ceux qui survivent plus longtemps s'éloigne nettement de la forme sigmoïde typique du fait

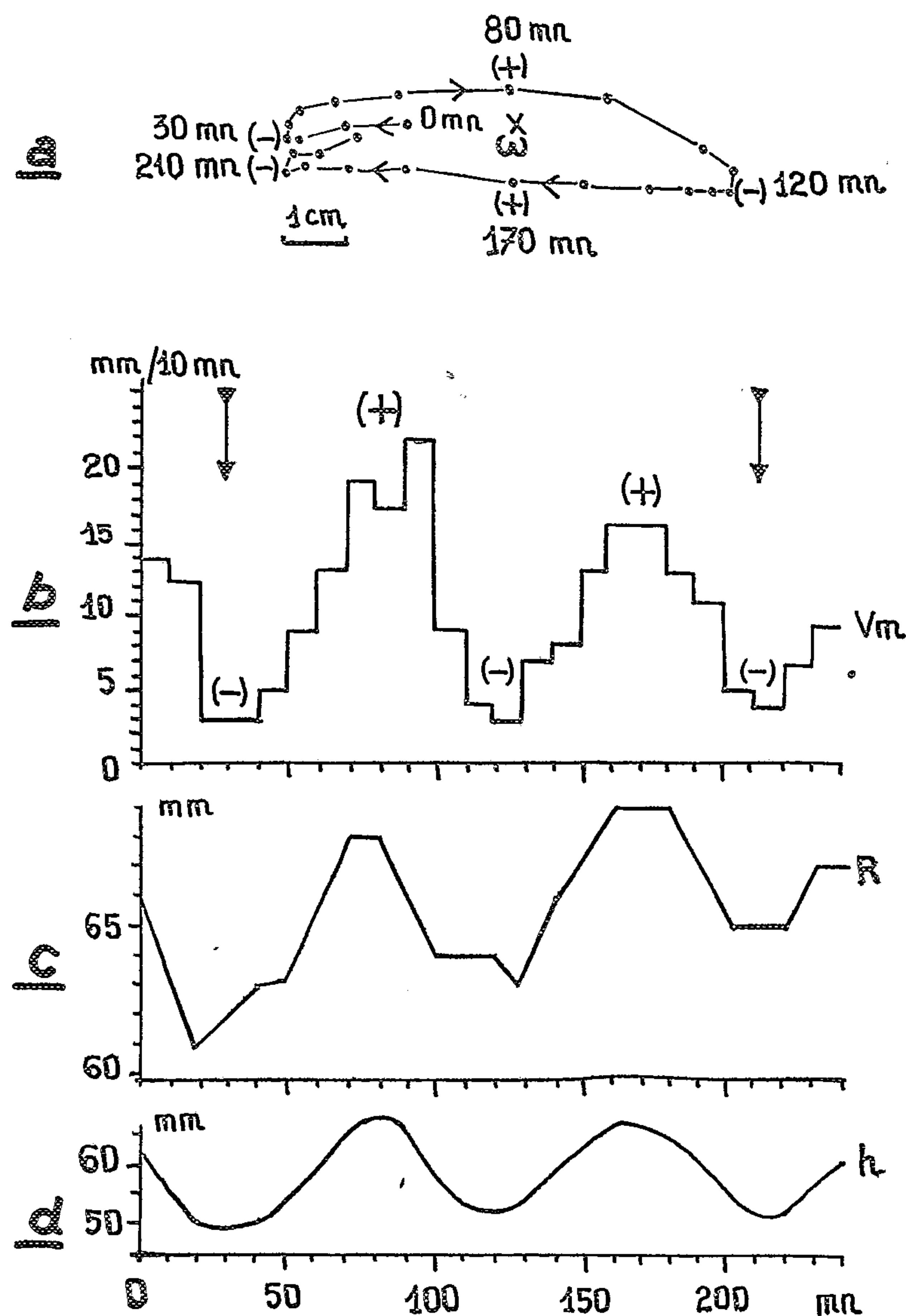


Fig. 2 *a*. — Graphique des projections orthogonales de l'apex d'une feuille transformée en vrille sur le plan horizontal passant par sa base (point ω) maintenue immobile.

Fig. 2 *b*. — Variations de la vitesse moyenne V_m de l'apex (en millimètres par intervalles de temps de 10 mn).

Fig. 2 *c*. — Variations du rayon efficient R (distance de la base de la feuille à son apex, d'autant plus grande que la courbure est plus faible).

Fig. 2 *d*. — Variations de la hauteur *h* de l'apex par rapport au plan horizontal passant par la base.

Les deux flèches verticales de la figure 1 *b* limitent l'intervalle de temps correspondant à une révolution complète. Les signes + et — marquent les maximums et minimums de V_m, R et *h*.

d'une élongation très fortement exagérée des 3 ou 4 premiers entre-nœuds alors que les suivants ont une longueur décroissante bientôt inférieure à celle des entre-nœuds des témoins. Deux autres caractères marquent encore plus nettement ces tiges « gibbérellinées » : elles présentent des torsions très accusées rappelant celles obtenues par Lona et ses collaborateurs par traitement gibbérellique de plants de *Lactuca scariola* ([1]), et elles sont animées de mouvements révolutifs d'amplitude souvent considérable, ordinairement du même type que ceux des vrilles, avec pour chaque demi-révolution une phase d'augmentation de vitesse coïncidant avec un accroissement de hauteur du sommet et une diminution de courbure, puis une phase de ralentissement accompagnée d'une diminution de hauteur et d'une augmentation de courbure. Nous n'avons cependant pas obtenu d'enroulement spontané de ces tiges « gibbérellinées » autour de tuteurs.

Mais un autre effet au moins aussi remarquable du traitement porte sur la forme et le comportement des feuilles. Avant de se dégager du bourgeon celles-ci sont fortement tordues en spirale (*fig.* 1 *b*) caractère qui rappelle les ébauches de vrilles typiques telles que celles de diverses Cucurbitacées, alors que les jeunes feuilles de plants témoins sont sensiblement droites ou à peine incurvées (*fig.* 1 *a*). Cette conformation « circinée » des ébauches foliaires des plants traités disparaît très vite. La jeune feuille se détord en s'allongeant et présente une réduction considérable de largeur, le limbe ne formant qu'un liséré étroit de part et d'autre de la nervure médiane. Au cours de sa croissance la feuille ainsi modifiée est animée de mouvements révolutifs très amples grâce auxquels elle peut s'enrouler sur des tuteurs (*fig.* 1 *c*) ou sur sa propre tige. Ces mouvements foliaires des plants « gibbérellinés » sont beaucoup plus réguliers et durables que ceux des plants témoins. Leur période oscille entre 100 et 180 mn et ils sont strictement conformes au schéma général établi pour les vrilles ([2]). La figure 2 représente l'un de ces mouvements pris comme exemple parmi de nombreux relevés qui tous font apparaître l'alternance caractéristique d'une phase d'accélération et d'une phase de ralentissement pour chaque demi-révolution.

(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) *Nuov. Giorn. bot. ital.* (Firenze), 43, n° 4, 1956, p. 496.

([2]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 817.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence du périderme sur la prolifération du cambium sous-jacent, chez quelques espèces ligneuses.* Note (*) de M. **Roger Buis**, présentée par M. Raoul Combes.

A l'aide de blessures pratiquées sur des arbres en pleine nature et de cultures de tiges *in vitro*, nous avons mis en évidence, chez le Sycomore, une influence inhibitrice du périderme sur le pouvoir de prolifération du cambium. Chez d'autres espèces, telles que le Platane, le périderme n'exerce pas une telle action.

Comme suite à nos recherches sur la vitesse de cicatrisation chez les arbres ([1]), il nous a paru intéressant d'étudier l'influence des tissus les plus externes de la tige sur la prolifération du cambium sous-jacent. Dans ce but, nous avons observé, d'une part, la cicatrisation de blessures expérimentales sur des arbres en plein air, et, d'autre part, le comportement de segments de tiges en cultures *in vitro*.

1. *Blessures expérimentales sur des arbres en pleine nature.* — Sur le tronc de jeunes arbres (diamètre : 5 cm en moyenne), nous avons effectué quatre sortes de blessures, représentées schématiquement par la figure 1. Ces blessures étaient recouvertes par une pellicule de polyéthylène. Nous avons pu étudier ainsi, sur l'arbre en plein air, l'influence du périderme sur la prolifération du cambium, avec ou sans apport de sève libérienne.

Nous avons expérimenté sur les espèces suivantes : Érable Sycomore (*Acer pseudo-platanus* L.), *Acer Negundo* L., Platane (*Platanus acerifolia* Willd.) et *Sophora japonica* L., pour lesquelles les résultats essentiels sont les suivants :

1° les fragments centraux des blessures des types I et II prolifèrent toujours chez toutes les espèces étudiées;

2° dans les blessures du type III, les fragments centraux donnent toujours un cal chez le Négondo, le Platane et le Sophora; la taille de ce cal est semblable à celle du bourrelet marginal des blessures.

Chez le Sycomore, au contraire, de tels fragments ne forment pas de bourrelet cicatriciel ([2]). Il suffit d'une connection cellulaire avec le bord supérieur de la plaie pour que ces mêmes fragments prolifèrent intensément (type IV).

Dans cette expérience, par conséquent, le comportement du Sycomore est très différent de celui des autres espèces étudiées. Nous voyons que l'absence de prolifération du cambium, au centre des plaies du type III, est due à l'interruption de tout apport de sève libérienne et à la présence simultanée du périderme adjacent.

2. *Cultures* in vitro *de segments de tiges.* — Nous avons cultivé aseptiquement deux sortes d'explantats :

— segments d'entre-nœuds, avec la totalité de leur périderme;

— segments d'entre-nœuds épluchés superficiellement,

prélevés sur des rameaux d'un à deux ans de deux espèces précédemment étudiées (Platane et Sycomore) ainsi que de *Populus angulata* Aiton et *Salix sp.*

Sur *milieu de base* gélosé [minéraux selon Heller (3) + glucose 3 %], nous avons obtenu les résultats suivants :

1° les segments d'entre-nœuds, épluchés ou non, de Platane, Peuplier et Saule prolifèrent activement;

2° chez le Sycomore, *seuls* les segments épluchés forment un cal.

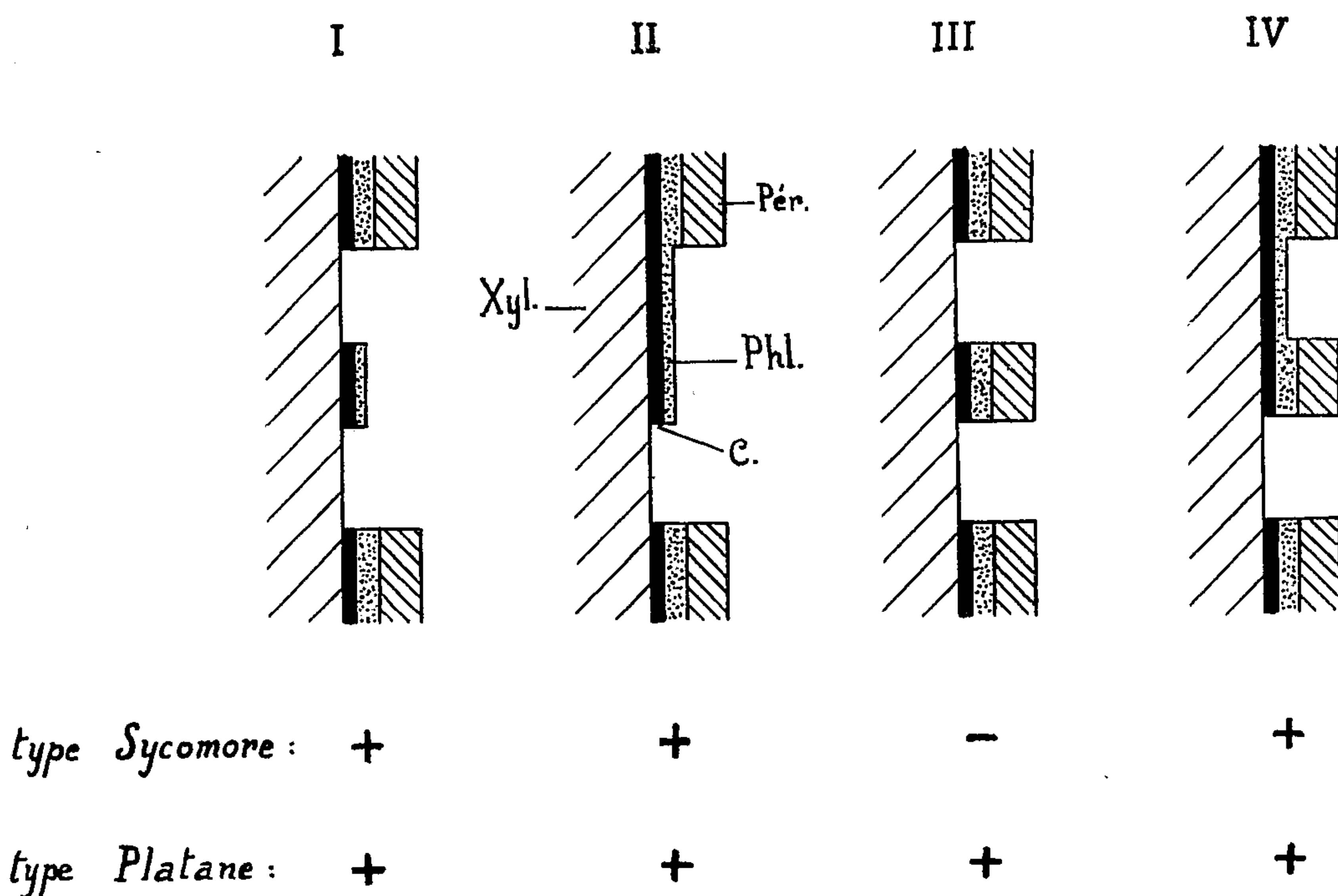


Fig. 1. — Coupes longitudinales et schématiques des diverses sortes de blessures expérimentales pratiquées sur le tronc de jeunes arbres, et réactions des fragments conservés au centre des plaies.

Pér., périderme; Phl., phloème; C., cambium; Xyl., xylème.

Dans les blessures des types I et III, le xylème mis à nu tout autour du fragment central est soigneusement gratté. Chez les plaies II et IV, le fragment central, par sa partie supérieure, reste en communication avec la sève libérienne.

Surface des blessures : 16 à 25 cm^2.

Surface des fragments centraux (types I et III) : 1 à 9 cm^2.

Prolifération à partir du fragment central : +; aucune prolifération à ce niveau : —.

Il est connu depuis longtemps (4) que le cambium isolé de Sycomore est capable de proliférer *in vitro* en absence de substances de division. Étant donné que dans nos expériences, les tiges épluchées prolifèrent aussi, nous pouvons dire que le xylème n'exerce aucune action inhibitrice. Nous sommes donc en droit d'admettre que la cause principale de l'inactivation du cambium dans les tiges non épluchées réside dans la présence du périderme.

Afin d'expliquer cette action inhibitrice chez le Sycomore, on pourrait penser aux tannins dont le rôle inhibiteur est bien connu (5). Pour le Sycomore, il ne semble pas en être ainsi, tout au moins dans la mesure où la comparaison fournie par le « tannin à l'éther » est valable : en effet, l'addition de ce tannin (jusqu'à 0,5 °/₀₀) au milieu de culture n'empêche pas les proliférations sur les tiges épluchées.

Conclusions. — En rapprochant les résultats fournis par ces différentes expériences, nous constatons deux types de comportement du cambium selon les espèces :

1° chez le Platane par exemple, la capacité de prolifération du cambium n'est pas modifiée par la présence des tissus du périderme;

2° chez le Sycomore, au contraire, le périderme exerce une action inhibitrice sur la prolifération du cambium. Sur l'arbre en pleine nature, cette inhibition est levée par la sève libérienne.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) R. Buis, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 579.

(2) Toutefois, sur quelques rares fragments (11 % en moyenne), on peut distinguer, en un ou plusieurs points, de très petites excroissances isolées.

(3) R. Heller, *Thèse Sc. nat.*, Paris, 1953.

(4) R.-J. Gautheret, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 2195.

(5) C. Jacquiot, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 434.

(*École Nationale Supérieure Agronomique, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Inhibition par l'acide β-indole-acétique des bourgeons sur des plantules de pois à deux pousses subégales.* Note (*) de Mlle **Monique Rémy**, présentée par M. Roger Gautheret.

Dans une « two-shoot plant » la substance inhibitrice, émanant du sommet dominant, circule en direction acropète dans le rameau dont l'apex a été décapité. Sur ce rameau, le bourgeon axillaire foliaire est sensible à des solutions d'A. I. A. de très faible concentration (0,1 mg/l) fournies à la pousse voisine également décapitée. Son développement et son inhibition sont aussi influencés par la présence ou l'absence de racines et de feuilles.

L'étude des corrélations, sur des plantes à deux pousses subégales, montre que la transmission de l'inhibition peut s'effectuer dans toutes les directions. C'est pourquoi Snow a admis l'existence d'un inhibiteur spécifique non polarisé formé sous l'influence de l'auxine naturelle. A son tour, Bagda (1) a obtenu un effet identique avec de l'auxine synthétique : une application d'A. I. A. (acide β-indole-acétique) équivaut à la présence d'un apex dominant. C'est également ce que Libbert (3) a trouvé en réalisant des expériences à peu près analogues : il estime d'ailleurs que l'auxine doit collaborer à la formation d'un inhibiteur spécifique. Il a, alors, recherché quel était le précurseur intervenant avec l'auxine. Avec un matériel différent (épicotyles de Pois), il a montré une influence importante des racines et des feuilles de grande taille : l'auxine s'unirait à une substance formée dans ces organes pour engendrer l'hormone non polarisée spécifique des corrélations de bourgeons.

Cette dernière hypothèse qui paraissait très vraisemblable est devenue beaucoup moins évidente depuis que des tests bourgeons utilisant de petits fragments d'épicotyle sans feuilles et sans racines se sont révélés sensibles à des doses très faibles d'A. I. A. (2).

Nous nous sommes demandée si des essais avec des « two-shoot plants », dans lesquelles la distance parcourue dans le sens acropète par l'inhibiteur peut être très importante, conduiraient à des résultats en accord ou en désaccord avec ceux de Libbert.

Des plantules de *Pisum sativum* (variété Volontaire), cultivées sur eau, dans une chambre climatisée, éclairée artificiellement, sont traitées de la façon suivante (*voir* le schéma).

a. Par suppression des jeunes épicotyles, on enregistre le départ des bourgeons cotylédonaires. Les plantes, dont le développement de ces deux bourgeons est à peu près identique, sont sélectionnées : ce sont des « two-shoot plants ». Notons que des bourgeons surnuméraires apparaissent aussi à l'aisselle des cotylédons.

b. Lorsque les deux pousses des « two-shoot plants » possèdent leur deuxième feuille à l'état adulte, elles sont décapitées juste au-dessous de cette deuxième feuille.

c. Tous les bourgeons sont supprimés à l'exception de celui dont l'évolution sera suivie (bg., sur le schéma) : le bourgeon axillaire foliaire d'un des rameaux. Si les deux pousses ne sont pas rigoureusement égales, le rameau choisi est le plus court.

d. La pousse privée de son axillaire foliaire est trempée dans les solutions à éprouver. Chaque « two-shoot plant » est placée, les racines en l'air, sous cloche, en atmosphère saturée, à une température de 23°, à l'obscurité ou à la lumière (lumière artificielle de 3 000 lx) (*voir* schéma).

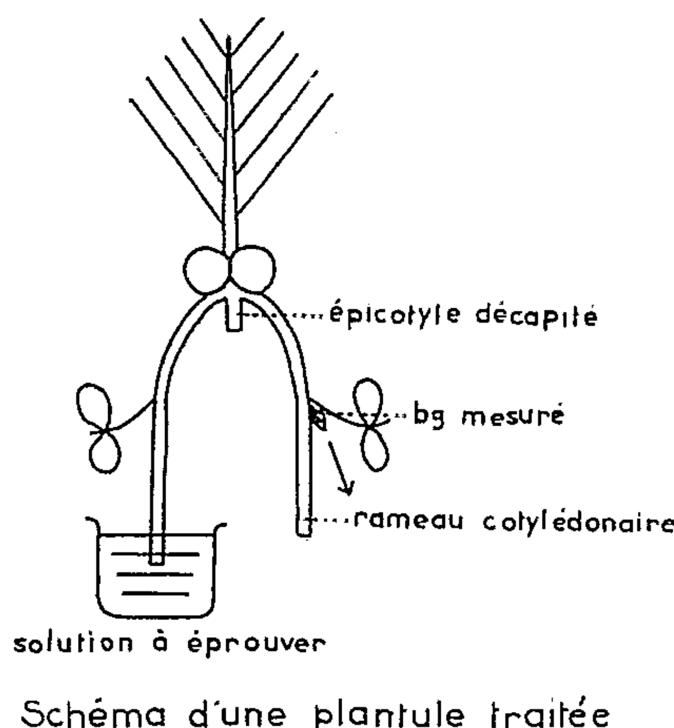


Schéma d'une plantule traitée

Après 4 jours, les bourgeons axillaires foliaires du rameau non trempé sont mesurés.

1. Nous avons recherché à quelles concentrations l'A. I. A. était capable de produire une inhibition, non seulement en direction basipète, mais aussi, à travers le rameau voisin, en direction acropète.

Influence de l'A.I.A. sur des bourgeons axillaires foliaires de « two-shoot plants » de pois après 4 jours en présence ou en l'absence de racines et de feuilles.

	Nombre de « two-shoot plants » traités dans chaque série.		Moyennes des tailles obtenues sur des « two-shoot plants » *pourvues* de racines et de feuilles.				Moyennes des tailles obtenues sur des « two-shoot plants » *privées* de racines et de feuilles.			
			20 g/l glucose.		A. I. A. 10 mg/l + 20 g/l glucose.		20 g/l glucose.		A. I. A. 10/mgl + 20 g/l glucose.	
	O (*).	L (**).	O.	L.	O.	L.	O.	L.	O.	L.
	42	25	35,3	85,8	14,5	33,2	40,3	78,8	26,7	41,4
	45	40	17,7	33,1	10,7	19,2	32,2	41,3	25	26,8
	25	50	17,5	76	16	51	29,6	68,2	22,1	61,4
	50	38	17,9	59,6	12,3	26,7	29,2	55,1	21,1	30,2
	40	20	33,4	138,9	13,1	75,8	34,1	125,2	25,2	92,6
	50	–	63,3	–	14,5	–	76,9	–	38,2	–
TOTAL.....	252	173	–	–	–	–	–	–	–	–
MOYENNES GÉNÉRALES			32,2	71,2	13,3	38,6	41,9	67,2	26,6	47,3

(*) O : obscurité; (**) L : lumière artificielle de 3 000 lx.
Les tailles sont exprimées en dixièmes de millimètre.
Moyenne de la longueur initiale des bourgeons : 7/10e de millimètre.

Dans les conditions expérimentales précisées plus haut, des concentrations de 1 et de 0,1 mg/l sont encore très actives : à l'obscurité, les bourgeons mesurent respectivement 12,7 et 14,3/10[e] de millimètre alors que les témoins atteignent 31,3/10[e] de millimètre; à la lumière artificielle de 3 000 lx, les chiffres obtenus sont respectivement 15,6, 19,3 et 36. De telles concentrations sont beaucoup plus basses que celles utilisées par Libbert ou Bagda.

L'intervention de l'auxine est donc manifeste. Cependant, l'inhibition n'est pas totale, la moyenne de la taille des bourgeons lors de la décapitation des « two-shoot plants » étant de 7/10[e] de millimètre.

2. Sur des plantules traitées de la même façon que précédemment, nous avons tenté de mettre en évidence l'action des racines et des feuilles. Deux séries de Pois sont étudiées en même temps : l'une conserve ses racines et ses feuilles intactes, l'autre subit l'ablation de ces organes. D'après Libbert, racines et feuilles sont la source du précurseur-inhibiteur. Les résultats du tableau ci-dessus sont nettement favorables à cette idée.

a. L'auxine, malgré sa concentration élevée (10 mg/l), inhibe moins fortement lorsque les racines et les feuilles sont absentes. En présence de ces organes, l'inhibition est plus faible à la lumière qu'à l'obscurité. Malgré d'assez grandes différences quantitatives d'une série à l'autre, les résultats ont toujours varié dans le même sens et sont donc valables.

b. Il apparaît aussi, comme Libbert l'a montré, une action intrinsèque des racines et des feuilles : elles ont, par elles-mêmes, une influence inhibitrice. Mais cet effet ne s'observe généralement qu'à l'obscurité.

Les résultats reportés ci-dessus montrent que, dans les conditions précisées, de faibles concentrations d'A. I. A. fournies à l'un des rameaux d'une « two-shoot plant » ont une action sur le bourgeon axillaire foliaire de la pousse voisine. Ils sont donc tout à fait en accord avec ceux de Libbert. De même, l'influence des racines et des feuilles est comparable à celle obtenue par cet auteur sur de simples épicotyles de Pois.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) H. Bagda, *Commun. fac. sci. univ. Ankara*, série C, 5, 1956, p. 56.

(2) P. Champagnat, M. Rémy, E. Hugon et G. Roche-Cellarier, *C. R. Soc. Biol.*, 1960 (sous presse).

(3) E. Libbert, *Flora (Jena)*, 141, 1954, p. 271.

(4) E. Libbert, *Planta*, 44, 1954, p. 286.

ZOOLOGIE. — *Rôle du pylore chez* Fritillaria pellucida *Buch* (*Appendiculaire*). Note (*) de M. **Robert Fenaux**, transmise par M. Louis Fage.

Successivement : Huxley ([1]), Salensky ([2]), Ihle ([3]) et surtout Martini ([4]), ont décrit d'une façon précise l'anatomie de *Fritillaria pellucida*. Martini, en particulier, a poussé l'étude du tractus digestif en établissant une nomenclature numérotée des différentes cellules. Mais, tous ces auteurs ayant travaillé sur un matériel fixé, il en résulte qu'un curieux comportement de la région pylorique a échappé à leurs observations.

Nous avons pu, grâce à l'abondant matériel récolté depuis plusieurs années, examiner quelques centaines d'exemplaires de *Fritillaria pellucida* sur le vivant. D'autre part, sur des exemplaires fixés, nous avons pratiqué la réaction de Feulgen, soit sur coupes, soit sur des sujets *in toto*; ainsi que des colorations topographiques diverses. Il nous a été ainsi permis de constater avec Martini, dont nous reprendrons la nomenclature ([4]), que la région pylorique, située à la partie supérieure droite de l'estomac, est constituée par trois anneaux cellulaires successifs.

Faisant directement suite à la paroi stomacale, un premier anneau est constitué par deux cellules volumineuses allongées Pa. Ces cellules, dont les noyaux sensiblement sphériques occupent respectivement les faces antérieure et postérieure, sont dépourvues du plateau strié qui borde les cellules stomacales.

Le deuxième anneau, comprenant quatre cellules aplaties Pb à noyaux sphériques, est également dépourvu de plateau strié.

Le troisième anneau enfin, est formé de quatre cellules volumineuses Pc qui, contrairement aux cellules précédentes, possèdent des noyaux très

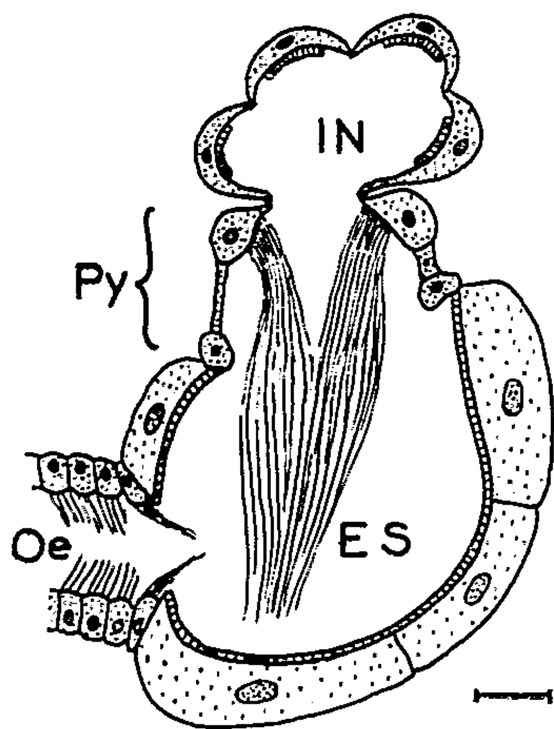


Fig. 1.

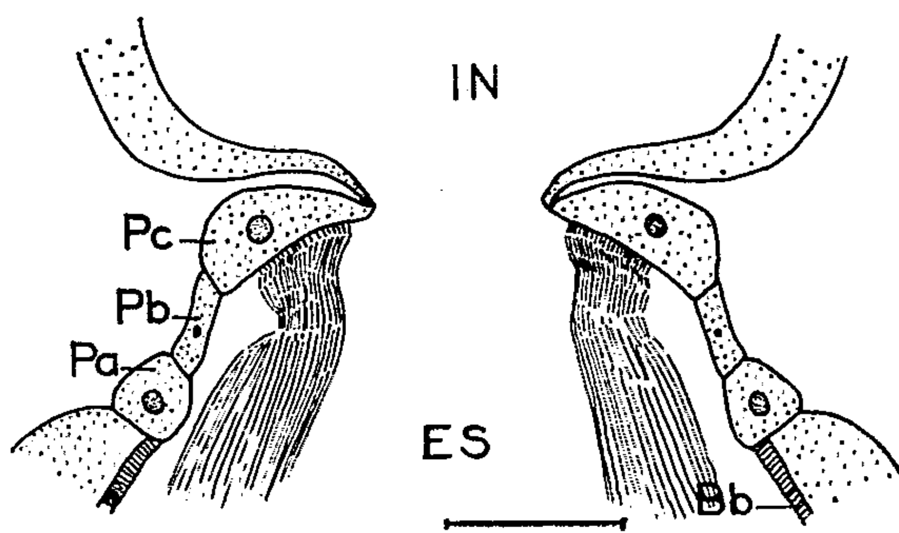


Fig. 2.

Les coupes sont frontales, légèrement obliques.

Fig. 1 et 2. — Premier temps du mouvement des flagelles.

allongés. La face interne est garnie de très longs flagelles dont l'extrémité distale peut atteindre la paroi de l'estomac qui se trouve en face du pylore.

Nous avons, sur le vivant, examiné le comportement de cette région pylorique.

Dans un premier temps (*fig.* 1 et 2), les flagelles de Pc explorent toute la cavité stomacale pendant une durée variable, généralement 1 à 2 mn dans les conditions d'observation au microscope. Ils se rétractent ensuite,

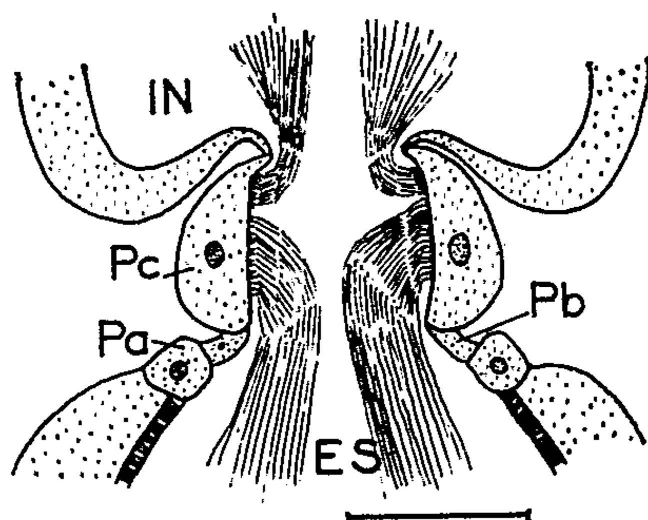


Fig. 3. — Début du retrait des flagelles vers l'intestin, et pivotement de Pc.

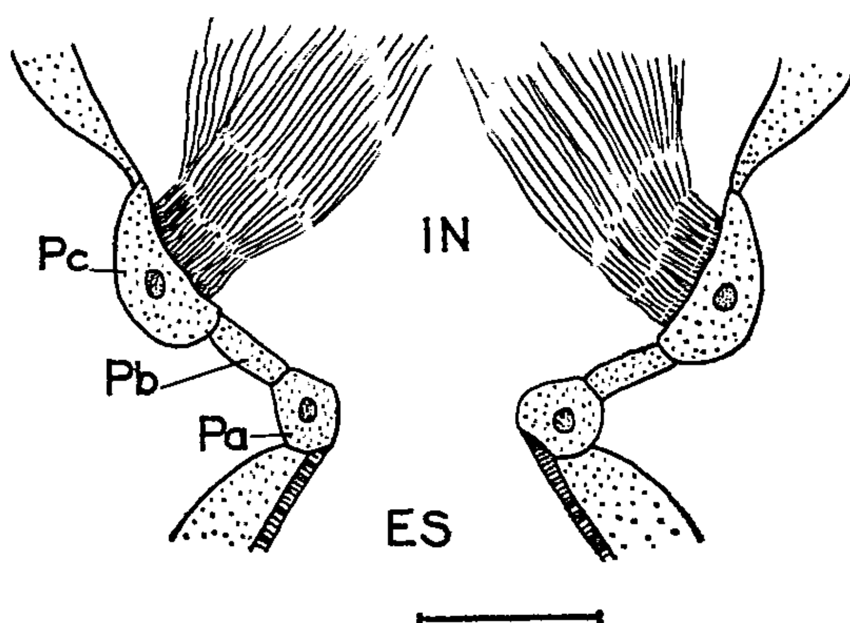


Fig. 4. — Les flagelles sont entièrement dans l'intestin dilaté.
Abréviations employées : Bb, bordure en brosse de l'estomac; ES, estomac; IN, intestin; Oe, œsophage; Pa, cellules du premier anneau pylorique; Pb, cellules du second anneau pylorique; Pc, cellules du troisième anneau pylorique; Py, ensemble du pylore. (Échelle : 20 μ.)

en commençant par ceux qui sont situés à la partie proximale de l'intestin (*fig.* 3), et passent dans la cavité intestinale où ils s'épanouissent à nouveau (*fig.* 4). Après 1 à 2 mn, les flagelles retournent dans l'estomac et le même processus recommence.

Ce mouvement des flagelles est accompagné par un mouvement de tout le pylore qui constitue, en quelque sorte, une charnière entre l'estomac et l'intestin. Lorsque tous les flagelles sont dans l'estomac, les cellules Pc se trouvent dans le prolongement naturel de la paroi stomacale (*fig.* 1). Avec le reflux des flagelles dans l'intestin, nous assistons à un pivotement

de ces cellules qui finissent par faire partie de la cavité intestinale. L'étranglement entre les deux cavités digestives, après avoir été constitué par les cellules Pc, est alors formé par les cellules Pa, et l'intestin a considérablement augmenté de volume (*fig.* 4).

Si nous n'avons pu, en raison des conditions d'observation, voir le transport de particules alimentaires, nous avons néanmoins constaté, par le processus que nous venons de décrire, le transfert de l'estomac à l'intestin des grains de sécrétions muqueuses provenant de la glande branchiale. Il paraît donc vraisemblable que ce soit à ce même mécanisme qu'incombe le transport des aliments.

Le pylore de *Fritillaria pellucida* ne serait donc pas une simple communication, mais il jouerait un rôle mécanique essentiel dans le transport des aliments de l'estomac à l'intestin.

(*) Séance du 6 mars 1961.
(1) HUXLEY, *Quart. J. micr. Sc.*, 4, 1856.
(2) SALENSKY, *Mém. Acad. Sc. St-Pétersbourg*, 8e série, 18, 1904.
(3) IHLE, *Quart. J. micr. Sc.*, 4, 1906.
(4) E. MARTINI, *Z. Wiss. Zool.*, 1910, p. 81-170.

(*Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer.*)

PROTISTOLOGIE. — *Les* Lomiella, *nouveau genre de Cilié astome, parasite des Vers* Megascolecidæ, *reposent le problème des relations phylétiques entre les deux grands groupes d'Infusoires astomes :* Anoplophryidæ *et* Hoplitophryidæ. Note (*) de M. **Pierre de Puytorac**, présentée par M. Louis Fage.

Les *Anoplophryidæ* du genre *Lomiella* ont des caractères communs avec les *Hoplitophryidæ* du type *Radiophrya* : silhouette générale, existence de deux champs ciliaires latéraux, siège de délinéations nombreuses, position postérieure du plan de division, grand nombre de vacuoles.

Dans le tube digestif de quelques *Dichogaster inermis* (Mchlsn) provenant de l'île Maurice [1], nous avons observé des Ciliés, de faciès général « anoplophryen », mais nettement différents des *Anoplophrya* hébergés par les *Lumbricidæ* ou même des *Lubetiella* que nous avons déjà fait connaître brièvement [2] et qui parasitent, eux aussi, les Oligochètes *Megascolecidæ*.

En effet, le corps, de 130-150 μ de longueur, chez les formes non en division, pour 75-90 μ dans sa plus grande largeur, est peu aplati selon deux faces principales, dont l'une (conventionnellement dite dorsale) est plus fortement convexe que l'autre, déprimée légèrement dans sa partie antérieure. Le contour de la cellule est approximativement ovoïde et dissymétrique car, le profil droit (en vue dorsale du Cilié) dessine une convexité médiane accentuée, sans analogie sur le profil gauche, grossièrement rectiligne (*fig.* 2).

L'affrontement des extrémités antérieures des stries ciliaires des deux faces principales, se fait en arrière de la pointe apicale, au fond d'une dépression reportée vers la face ventrale, allongée transversalement, particulièrement marquée du côté droit et limitée par un bourrelet protoplasmique saillant de la face dorsale et une lèvre ventrale atténuée (*fig.* 1).

Le macronucleus, de 15-16 μ de largeur, flanqué d'un micronucleus sphérique ou fusiforme, s'étale d'un bout à l'autre de l'axe longitudinal de la cellule. Les vacuoles (15 à 25), dorsales, semblent disposées sans ordre ou alignées en trois rangées longitudinales. Le plan de constriction étant transversal, inégal, localisé au niveau du tiers postérieur du tomonte, l'opisthe est ainsi nettement plus petit que le proter..

Les cinéties sont très nombreuses et de disposition dissymétrique. Il y en a 145-150 sur la face ventrale, où elles sont constituées de cinétosomes petits et juxtaposés; de façon semblable, 110 à 120 stries recouvrent la face dorsale.

Sur les faces latérales antérieures, dans les zones de systèmes sécants, et plus particulièrement sur la face droite, les cinéties s'écartent beaucoup les unes des autres (*fig.* 1). Les cinétosomes, gros et espacés,

y produisent par délinéation, de nombreux segments de stries surnuméraires, droits ou en zigzag. Cette intense prolifération locale entraîne une perturbation dans le trajet des cinéties voisines qui présentent des interruptions dans leur course, des arrêts ou des dislocations (*fig.* 2).

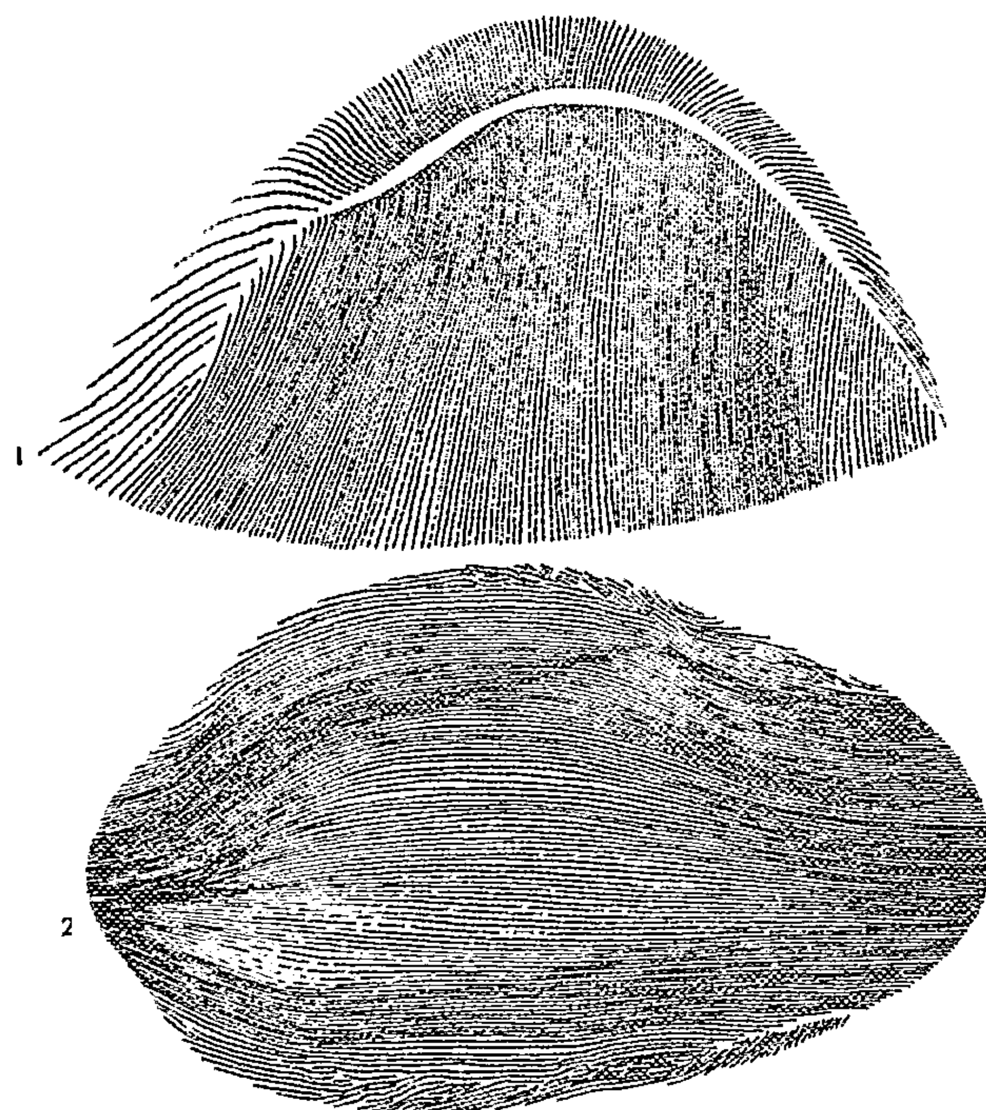


Fig. 1. — Partie antérieure de *Lomiella sp.* (dans *Dichogaster inermis*). Vue ventrale. Imprégnation à l'argent.

Fig. 2. — Vue dorsale de *Lomiella sp.* (dans *Dichogaster inermis*). Imprégnation à l'argent.



Fig. 3. — Partie antérieure d'une *Anoplophrya* (dans *Lumbricus rubellus*). Vue ventrale. Imprégnation à l'argent.

L'existence de ces deux champs ciliaires latéraux, siège d'un important accroissement du nombre des stries par délinéation, avec prépondérance du champ droit sur la gauche, l'abondance des cinéties, la situation très postérieure du plan de division, sont autant de caractères importants, différenciant ces Ciliés des *Anoplophrya*, et justifiant la création d'un genre

nouveau [3]. Or, ces mêmes caractères sont assez typiques chez les *Hoplitophryidæ* du genre *Radiophrya* [4] à tel point, qu'à première vue, par leur silhouette et leur topographie ciliaire, les *Lomiella* évoquent les *Radiophrya*.

La distinction entre ces deux genres tient alors essentiellement à l'existence, chez ce dernier, d'un imposant système squelettique des fibres, longeant une partie des cinéties. Mais, depuis que nous avons pu montrer, à l'aide du microscope électronique, que les fibres squelettiques des *Metaradiophrya* ne sont que des cinétodesmes très développés [5] et que les cinéties des *Anoplophrya* sont également pourvues de cinétodesmes édifiés semblablement à partir des cinétosomes [6], la distinction précédente perd beaucoup de son importance.

Comme, d'autre part, les *Lomiella* semblent proches des *Anoplophrya*, la question des relations phylétiques entre *Anoplophryidæ* et *Hoplitophryidæ* se trouve donc reposée. On rejoint d'ailleurs, ainsi, une observation de Jiri Lòm (communication personnelle), que nous avons refaite, et selon laquelle il existe, chez certaines espèces d'*Anoplophrya*, une aire ciliaire antéro-ventrale droite (*fig.* 3) de même structure et de même position que l'aire dite « thigmotactique » que nous avions signalée chez les *Metaradiophrya* [4], Ciliés *Hoplitophryidæ*.

Des caractères communs dans l'infraciliature existent donc entre les *Hoplitophryidæ* que nous tenons pour les plus primitifs et certaines espèces de Ciliés habituellement classées comme *Anoplophryidæ*. Quelle valeur doit-on accorder à ces caractères et quelle signification peut-on en déduire pour une interprétation de l'évolution générale de ces Ciliés ?

Notre hypothèse selon laquelle certains *Anoplophryidæ* et les *Hoplitophryidæ* seraient deux rameaux différents, mais, d'origines proches, n'en est-elle pas confirmée ?

Avant d'en discuter utilement, nous pensons qu'il convient d'abord de préciser l'homogénéité ou l'hétérogénéité de l'ensemble dit des *Anoplophryidæ*, ce qui semblerait pouvoir être fait par la prospection suivie des *Glossoscolecidæ* et des *Megascolecidæ*.

(*) Séance du 3 mai 1961.
(1) M. Michel, Conservateur au Muséum de Curepipe nous fit cet envoi.
(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1579.
(3) Que nous dédions à notre collègue tchèque Jiri Lòm.
(4) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 11, 1954, p. 85.
(5) *Arch. Anat. Microsc. et Morphol. exp.*, 48, n° 1, 1959, p. 49.
(6) *C. R. Soc. Biol.*, Clermont, 1961 (sous presse).

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les effets des nucléosides et de leurs dérivés sur l'action du lithium pendant le développement de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Deux nucléosides puriques, l'adénosine et l'inosine, protègent les embryons d'Oursin contre les effets végétalisants du lithium. L'activité protectrice des esters phosphoriques de l'adénosine est plus faible que celle des nucléosides. L'adénine et le ribose-5-phosphate sont dépourvus d'activité protectrice.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons montré que l'adénosine protège les embryons d'Oursin contre les effets végétalisants des ions lithium. Afin de préciser le mode d'action de l'adénosine, nous avons étudié certaines substances formées au cours du métabolisme de l'adénosine.

L'inosine provient de la désamination de l'adénosine. L'embryon d'Oursin possède une adénosine-désaminase. Son activité reste constante pendant tout le développement et elle n'est pas inhibée par le lithium ([2]).

L'adénine et le ribose-1-phosphate résultent de la scission de la molécule d'adénosine par une nucléoside-phosphorylase ([3]).

Des esters phosphoriques labiles riches en énergie, tels que l'acide adénosinetriphosphorique par exemple seraient synthétisés à partir de l'adénosine par le mécanisme suivant : du ribose-1-phosphate est d'abord produit par l'action d'une nucléoside-phosphorylase; le ribose-5-phosphate formé par l'isomérisation du ribose-1-phosphate est ensuite converti en différents esters phosphoriques par la voie de dégradation oxydante des glucides ([4]). Les embryons d'Oursins possèdent des systèmes enzymatiques très actifs utilisant les esters phosphoriques organiques et le ribose phosphate ([5]), ([6]).

Dans cette Note nous examinerons les effets de l'inosine, de l'adénine, du ribose-5-phosphate, ainsi que ceux de trois nucléotides, les acides adénosinetriphosphorique (ATP), adénosinediphosphorique (ADP) et l'acide adénylique du muscle (AMP). Nous avons également étudié les effets de deux autres nucléosides puriques, la xanthosine et la guanosine.

Les expériences sont exécutées sur les œufs de l'Oursin *Paracentrotus lividus*. Dans chaque série les œufs d'une même femelle sont utilisés. Les pontes sont traitées dès la fécondation par les différents agents dissous directement dans l'eau de mer aux concentrations 0,01 et 0,005 M. Seules la guanosine et la xanthosine sont étudiées à la concentration 0,005 M; les effets de l'adénine sont étudiés avec des solutions encore plus diluées. La concentration du chlorure de lithium est 0,012 M. Le pH est vérifié et ajusté, quand cela est nécessaire, au pH correspondant de l'eau de mer. Les œufs sont traités de façon permanente ou temporaire. Dans ce dernier

cas, les embryons sont lavés et transférés dans l'eau de mer normale après 22 h de traitement. Examinons d'abord les effets des nucléosides.

La guanosine arrête le développement au stade blastula. Avec l'adénosine, les embryons ne dépassent pas le stade gastrula. Avec l'inosine, on obtient un mélange de larves prismatiques et de petits pluteus. En présence de xanthosine, tous les embryons forment des pluteus mais leur taille reste inférieure à celle des témoins. Après leur report dans l'eau de mer, les embryons poursuivent leur développement. Seuls les embryons traités préalablement par la guanosine ne dépassent pas le stade prismatique. Tous les autres se développent en pluteus de taille égale ou souvent supérieure à celle des témoins. Dans les cultures permanentes en présence de chlorure de lithium et des différents nucléosides les embryons sont fortement végétalisés. La situation est différente après le transfert des embryons dans l'eau de mer normale. Chez les embryons préalablement traités par l'adénosine ou l'inosine, l'endoderme est moins volumineux que celui des embryons traités par le lithium seul, et il est très fréquemment entièrement invaginé alors qu'il est toujours très développé et évaginé chez les embryons traités par le lithium seul. La xanthosine et la guanosine ne protègent pas les embryons contre les effets végétalisants du lithium.

L'adénine est plus toxique que l'adénosine. A la concentration 0,002 M, seuls quelques rares embryons atteignent le stade blastula; des embryons prismatiques et des petits pluteus peu viables se développent dans les solutions 0,0002 et 0,0001 M. Les effets végétalisants du lithium sont légèrement augmentés par l'adénine aux concentrations 0,0002 et 0,0001 M. Ce phénomène s'observe déjà dans les cultures permanentes. Il se manifeste davantage après le report des embryons dans l'eau de mer.

Le ribose-5-phosphate provoque l'apparition de nombreuses anomalies dans les cultures permanentes. La plupart des pluteus sont de petite taille et leurs bras anaux sont orientés très irrégulièrement. L'archentéron est peu développé et ses parois restent très épaisses. La bouche ne se différencie pas. Le transfert dans l'eau de mer améliore le développement mais les anomalies restent encore très fréquentes. Dans les cultures permanentes en présence de ribose-5-phosphate et de chlorure de lithium, les embryons sont fortement végétalisés et leur lyse est très rapide. Les embryons reportés dans l'eau de mer s'y développent en formes végétalisées comparables à celles qu'on obtient en présence de chlorure de lithium seul. Les effets végétalisants du chlorure de lithium sont plus accentués chez de nombreuses larves traitées en présence de ribose-5-phosphate.

Les trois nucléotides étudiés, ATP, ADP et AMP arrêtent le développement à la fin du stade blastula ou au début de la gastrulation. Reportés dans l'eau de mer après 20 h de traitement, les embryons se développent en jeunes larves prismatiques et en pluteus de petite taille. Dans ces

cultures, les anomalies sont fréquentes. L'archentéron est souvent peu développé et ses parois restent très épaisses. Quelques pluteus présentent une petite évagination de leur archentéron. Les pontes préalablement traitées par le chlorure de lithium et les nucléotides contiennent 10 à 15 % d'embryons avec un archentéron complètement invaginé. Ces observations nous montrent que les nucléotides exercent une action protectrice contre les effets végétalisants du lithium. L'acide adénosinemonophosphorique (AMP) apparaît légèrement moins actif à cet égard que les deux autres nucléotides.

Des différents dérivés de l'adénosine étudiés ici, seuls l'inosine et les esters phosphoriques de l'adénosine protègent les embryons d'oursin contre les effets végétalisants des ions lithium. L'activité protectrice de l'inosine est comparable à celle de l'adénosine. Les esters phosphoriques de l'adénosine sont moins efficaces que l'adénosine. Des différences de perméabilité et l'affinité des nucléotides pour les ions alcalino-terreux peuvent contribuer à diminuer l'activité protectrice des nucléotides.

Certes l'œuf d'Oursin est perméable aux esters phosphoriques de l'adénosine ([7]), mais il demeure possible que, chez l'Oursin comme chez d'autres cellules, les hématies par exemple, la pénétration des nucléosides soit plus rapide que celle de leurs esters phosphoriques. On sait par ailleurs que les nucléotides forment des complexes avec les ions magnésium et les ions calcium ([8]), ([9]). Ces ions, très abondants dans l'eau de mer, provoquent une précipitation des nucléotides. Ce phénomène entraîne une diminution de la concentration des nucléotides et perturbe l'équilibre ionique de l'eau de mer.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) R. LALLIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 182.
(2) T. GUSTAFSON et I. HASSELBERG, *Experimental Cell. Res.*, 2, 1951, p. 642.
(3) R. S. WRIGHT et H. G. KHORANA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 811.
(4) B. W. GABRIO, C. A. FINCH et F. M. HUENNEKENS, *Blood*, 11, 1956, p. 103.
(5) T. HULTIN, *Experimental Cell. Res.*, 12, 1957, p. 413.
(6) F. GHIRETTI et V. D'AMELIO, *Experimental Cell. Res.*, 12, 1956, p. 734.
(7) A. M. ZIMMERMAN et S. B. ZIMMERMAN, *Biol. Bull.*, 119, 1960, p. 352.
(8) A. E. MARTELL et G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 653.
(9) E. WALAAS, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 528.

(*Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

GÉNÉTIQUE. — *Présomption de monozygotisme en dépit d'un dimorphisme sexuel : sujet masculin* XY *et sujet neutre Haplo* X. Note (*) de MM. **Raymond Turpin, Jérôme Lejeune, Jacques Lafourcade, Paul-Louis Chigot** et **Charles Salmon**, présentée par M. Léon Binet.

La concordance des facteurs antigéniques et la prise de greffes réciproques font envisager le monozygotisme de deux jumeaux, bien que l'un soit mâle XY et l'autre Haplo X (syndrome de Turner).

L'analyse des chromosomes qui a permis de découvrir une nouvelle classe de maladies congénitales, fournit de nouvelles possibilités d'études gémellaires. Ces techniques ont été appliquées à un couple exceptionnel composé d'un garçon normal et d'un sujet atteint de maladie de Turner, dont l'examen nous a été confié par le Docteur Levesque.

Analyse anatomo-clinique, hormonale et chromosomique. — Ce couple, né le 1[er] janvier 1944 comporte :

♂ garçon normal; taille : 165 cm; poids : 56 kg; échelle d'intelligence (Wechsler-Bellevue) Q. I. : 125 (M[lle] Mabille); caryotope mâle normal : 44 A + XY (*fascia lata*).

Père.	Mère.	♀	♀	●╱╲♂	Probabilité de concordance phénotypique.
		Phénotypes érythrocytaires.			
A_1	O	O	O	A_1	1/2
MN	MN	MN	MN	MN	3/8
P_1	P_1	P_1	P_1	P_1	0,85 (*)
CcDee	ccddee	ccddee	CcDee	CcDee	1/2
kk	kk	kk	kk	kk	1
$Fy(a^+)$	$Fy(a^+)$	$Fy(a^+)$	$Fy(a^+)$	$Fy(a^+)$	0,80 (*)
$Jk(a^+b^+)$	$Jk(a^+b^+)$	$Jk(a^+b^+)$	$Jk(a^+b^+)$	$Jk(a^+b^+)$	3/8
		Phénotypes sériques (**)			
$Gm(a^+x^+b^+)$	$Gm(a^-x^-b^+)$	-	-	$Gm(a^+x^+b^+)$	1/2
Hp(2.2)	Hp(2.2)	-	-	Hp(2.2)	1
		Phénotypes salivaires.			
AH	H	H	-	AH	5/8
Le^aLe^b	Le^aLe^b	Le^aLe^b	Le^a	Le^aLe^b	$\Pi = 0,0075$
(Se se)	(Se se)	(Se...)	(se se)	(Se...)	

(*) Probabilité calculée à partir des fréquences géniques :

$P = 0,54$ et $p = 0,46$ et $Fy^a = 0,41$ et $Fy^b = 0,59$.

(**) Examens réalisés par les Docteurs Moullec et Fine.

♀ syndrome de Turner; taille : 142 cm; poids : 40 kg; échelle d'intelligence (Wechsler-Bellevue) Q. I. : 106; caryotype Haplo X : 44 A + X (*fascia lata*). En outre : *Pterygium colli*, *cubitus valgus*, hypoplasie mammaire, absence de pilosité, F. S. H. > 100 u. s. Appareil cardiovasculaire normal. Organes génitaux externes et internes féminins normaux hormis l'absence totale de gonades, contrôlée histologiquement (Dr L. Bocquet).

Diagnostic de gémellité. — En dépit d'analogies marquées, sans dispositions spéculaires, le développement pathologique de l'un des jumeaux rend inutilisables les critères habituels de similitude (dermatoglyphiques et pigmentaires compris). Après vérification de l'intégrité chromatopsique, nous avons retenu les seuls critères antigéniques et les greffes réciproques.

a. Phénotypes érythrocytaires, sériques et salivaires de la famille n° 188 : Cette analyse génétique, dont la description complète fera l'objet d'un exposé plus détaillé, montre que la probabilité d'apparition de jumeaux dizygotes concordants pour tous les caractères étudiés est inférieure à 1 % (P = 0,0075).

b. Le critère des greffes cutanées réciproques a été positif : Chacune des greffes s'est comportée comme une autoplastie. La vérification des caryotypes a été refaite lors des prélèvements, et, après 78 jours de transplantation, la présence de cellules XY dans le greffon a été vérifiée chez le jumeau haplo X. Cette étude fera l'objet d'une prochaine publication.

Discussion. — L'étude de ce couple gémellaire révèle une discordance entre les deux critères les plus sûrs du monozygotisme : phénotype sexuel et constitution immunologique.

Deux hypothèses explicatives pourraient être discutées :

1° Il s'agit d'un couple dizygote, présentant fortuitement une ressemblance antigénique hautement improbable, jointe à une tolérance tissulaire exceptionnelle (acquise *in utero* ?); de surcroît, l'un des jumeaux serait le produit d'une méïose irrégulière ou d'une anomalie de ségrégation des chromosomes sexuels au tout début du développement embryonnaire.

2° Les jumeaux sont des monozygotes vrais, issus d'un même œuf XY. Le syndrome de Turner est d'origine blastomérique : lors du clivage, le blastomère devant donner naissance au sujet Haplo X n'aurait pas reçu le chromosome Y.

Bien que cette seconde hypothèse suppose l'existence d'un type gémellaire jusqu'ici inconnu, nous pensons qu'elle est la plus vraisemblable.

De toutes façons, cette observation pose le problème de la validité des critères de monozygotisme dans des cas exceptionnels ([1]).

(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) Ce travail a été réalisé avec l'aide du Commissariat à l'Énergie atomique (contrat n° 3254).

(*Institut de Progenèse*, 15, *rue de l'École de Médecine, Paris*, 6e.)

PHYSIQUE MÉDICALE. — *Dispositif pour le refroidissement contrôlé de certaines structures cérébrales profondes.* Note (*) de MM. **Louis Weil**, **Jean Chanteur** et **Max Dondey**, présentée par M. Louis Néel.

La sonde décrite, dans laquelle les frigories sont formées, à l'extrémité distale, par détente de butane ou propane, a été expérimentée *in vitro* et *in vivo*.

Un instrument assurant la circulation d'un fluide réfrigérant, mis au point par l'un de nous, a permis l'interruption transitoire de l'activité électrique corticale du Chien ([1]). Pour réaliser une action localisée et refroidir électivement certaines structures sous-corticales, nous avons réalisé un appareil de diamètre plus faible (1,5 mm) produisant *les frigories* par détente d'un fluide à l'extrémité distale de la sonde réfrigérante, *sur le lieu même de leur utilisation.*

La sonde est constituée par deux tubes concentriques en acier inoxydable 18/8 (*fig.* 1). Un tube de 0,4-0,8 mm permet l'admission du fluide liquide; la détente avec vaporisation partielle a lieu en D. Un tube de 1,3-1,5 mm évacue vers E le gaz formé. Les gouttelettes viennent frapper la pointe V et s'y vaporisent, refroidissant ainsi l'extrémité distale de la paroi extérieure. Quelques spires d'un fil métallique de 1/10e de millimètre assurent la centrifugation des gouttelettes résiduelles et leur vaporisation sur la base du tube extérieur.

L'emploi de butane qui, sous 1 atm, bout vers 0°C met à l'abri de congélations intempestives; le propane bouillant à 40°C permet, dans des essais, un refroidissement plus énergique.

Un milieu aqueux de référence, bloqué par de l'agar-agar pour éviter les courants de convection, maintenu à 38°C par immersion dans un bain-marie muni d'un agitateur a servi aux études préliminaires. Les mesures de température ont été faites à l'aide de couples cuivre-constantan de 0,1 mm à soudure très petite.

Le fluide frigorifique a été admis en A pendant des *temps variables* de 15 s à 8 mn; le refroidissement est très rapide (*fig.* 2); on descend pour le butane à 14°C et pour le propane à 2°C en des temps de 0,5 et 1 mn respectivement. On reste bien au-dessus de la température en D (*fig.* 1), par suite de la bonne conductibilité du milieu; avec $k = 6.10^{-3}$ W.cm/cm^2/°C, comme pour l'eau et en utilisant les isothermes de la figure 3, on trouve qu'on évacue plusieurs watts par centimètre carré à la surface de la sonde. La réfrigération est bien localisée à l'extrémité distale de la sonde. La constante de temps est adaptée à l'utilisation physiologique prévue.

L'emploi d'un gaz commun nous a permis de nous affranchir de toute récupération; en cas d'emploi de gaz de grande pureté [dans des expériences

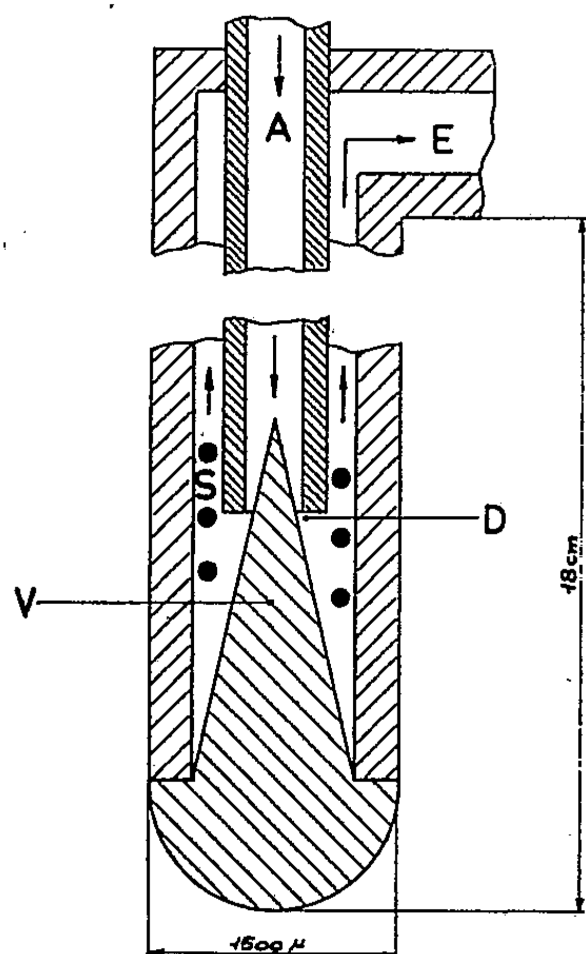


Fig. 1.

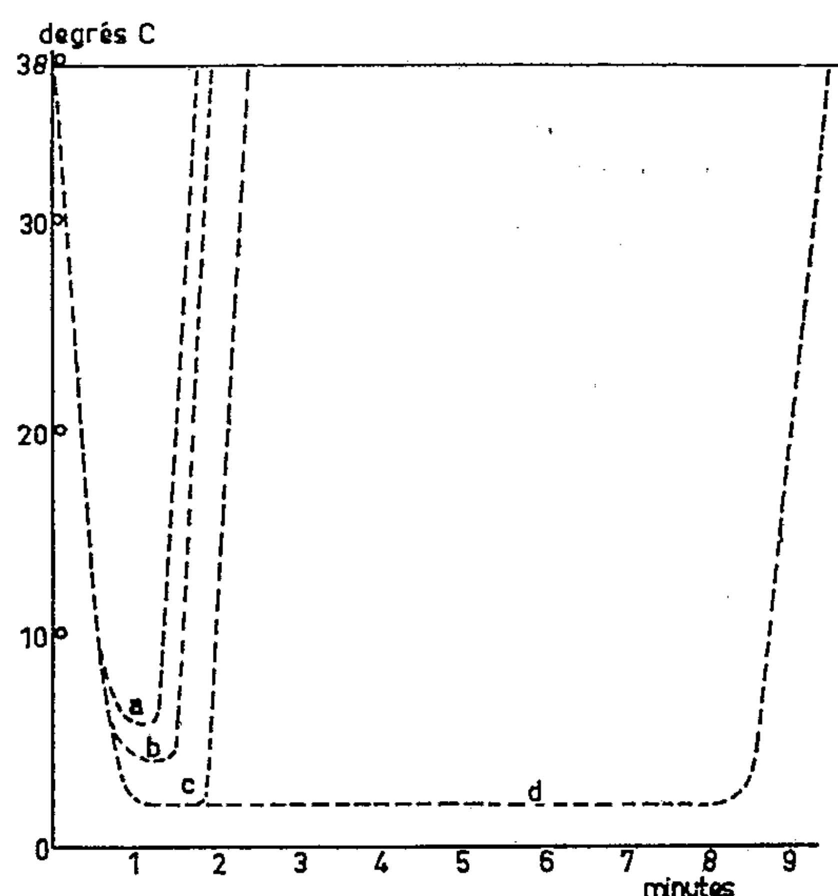


Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma de la sonde réfrigérante.

En A, admission du liquide; en D, détente du liquide sous forme de gouttelettes à l'extrémité du tube intérieur; en V, vaporisation de ces gouttelettes sur l'extrémité du tube extérieur et sur les spires S du ressort placé à l'extrémité du tube intérieur; le gaz s'échappe dans l'espace annulaire défini par les deux tubes concentriques vers le conduit d'évacuation E.

Fig. 2. — Évolution de la température en fonction du temps, enregistrée par un thermocouple placé à 1 mm de l'extrémité de la sonde, pour des durées d'ouverture variable (propane).

Courbes : *a*, ouverture 15 s; *b*, ouverture 25 ; *c*, ouverture 30 s; *d*, ouverture 8 mn.

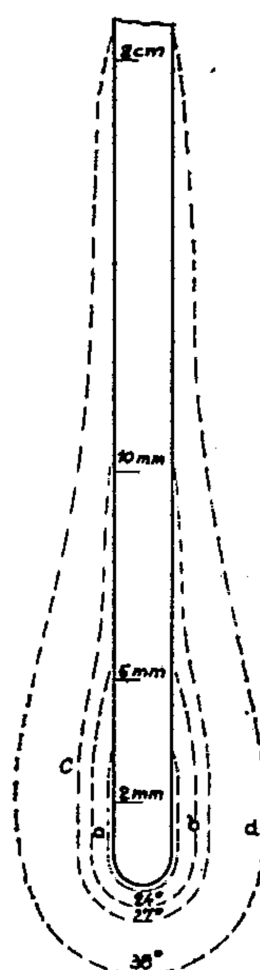


Fig. 3. — Schéma du réseau d'isothermes au maximum d'abaissement thermique, au voisinage de l'extrémité de la sonde réfrigérante plongée dans un milieux aqueux, maintenu à 38°. (Fluide utilisé : butane.)

a, isotherme 14°; *b*, isotherme 24°; *c*, isotherme 27°; *d*, isotherme 38°.

in vivo ou pour les sondes plus petites (0,9 mm) que nous étudions actuellement en vue de l'exploration sous-corticale] un circuit fermé avec compresseur à membrane sera utile.

Le dispositif décrit s'applique en neurophysiologie. Nous l'avons utilisé dans le blocage transitoire et réversible de certains noyaux thalamiques du Chat ([2]) et effectué des destructions localisées. Des applications médicochirurgicales telles que le repérage et la destruction au cours des interventions de neurochirurgie fonctionnelle, l'exploration de l'irrigation cérébrale (sang ou liquide céphalo-rachidien) par l'étude du pouvoir de réchauffement après refroidissement dosé et même la réfrigération de certains territoires vasculaires (sonde réfrigérante intravasculaire) sont envisagées.

La finesse de sonde que nous avons réalisée est essentielle pour la généralisation de la méthode de congélation chirurgicale qui a été suggérée récemment ([3]).

(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) M. Dondey, L. Rey et J. Le Beau, *Rev. Neur.*, 103, nº 3, septembre 1960, p. 220.

([2]) Publication à paraître.

([3]) L. Ries et J. S. Tytus, *Bulletin of the Mason Clinic*, vol. 4, nº 1, mars 1960, p. 20-26.

(*Laboratoire de très basses températures C. N. R. S., Université de Grenoble; Laboratoire de Physiologie et de Psychologie neurochirurgicale de l'École Pratique des Hautes Études et Laboratoire de Physique médicale de la Faculté de Médecine de Paris.*)

MICROBIOLOGIE. — *Mise en évidence cytologique de bactéries dans les racines de Betterave.* Note (*) de M. **Bernard Montuelle**, présentée par M. Roger Gautheret.

Après avoir provoqué, dans des conditions de stérilité externe, leur multiplication dans les cellules, des bactéries sont mises en évidence cytologiquement.

En prélevant stérilement des explantats de tubercules de pomme de terre d'une part ([1]), de racines de carotte d'autre part ([2]) et en les plongeant dans un milieu nutritif, nous avons précédemment révélé l'existence de bactéries dans les organes sains de ces végétaux.

L'examen cytologique de coupes pratiquées dans des tubercules de pomme de terre nous a permis en outre de retrouver et de localiser ces micro-organismes dans les cellules ([3]).

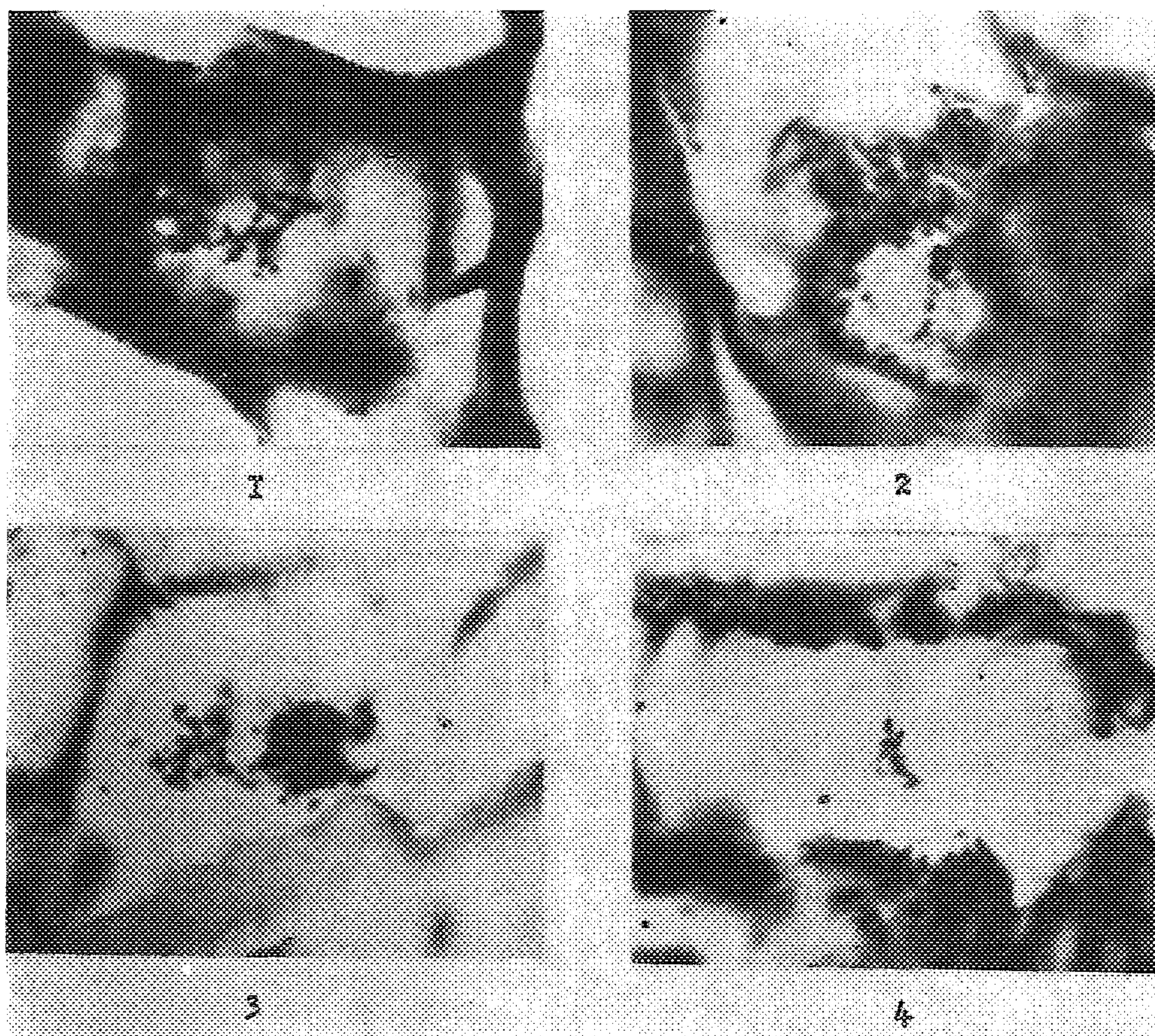
Ces constatations nous ont naturellement amené à envisager qu'il pouvait en être de même pour différents organes de bien d'autres plantes. Nous avons donc entrepris l'étude systématique d'un certain nombre d'entre elles : la racine de Betterave, dont la richesse en sucre paraissait propice à la présence de bactéries, a fait l'objet d'études cytologiques dont nous rendrons compte ici.

Nous avons à nouveau ([3]) utilisé le fixateur de Nemec et la technique de coloration de Milovidov ([4]) spécialement mise au point pour faire la distinction entre le chondriome qui fixe la rubine S et les bactéries qui retiennent le bleu de Unna ou de Volkonsky.

Dans ces conditions, l'observation de coupes réalisées dans les tissus d'une betterave saine, normale, ne nous a pas permis de déceler facilement les bactéries qui sont trop peu nombreuses pour qu'il soit aisé, lorsqu'elles se présentent isolément, de les distinguer dans le cytoplasme des cellules. De tels examens, en tout cas, se prêtent très mal à la réalisation de microphotographies. Il n'est pas douteux, cependant, que les tissus normaux hébergent des bactéries. Elles sont en effet aisément mises en évidence si l'on utilise des racines dans lesquelles, en ayant recours à une technique de paraffinage déjà décrite ([3]), nous avons provoqué la multiplication des micro-organismes existant normalement dans les tissus, et ceci sans qu'il soit possible de supposer qu'il s'agisse d'un envahissement par des germes introduits.

Après stérilisation de leur surface, les racines sont en effet trempées dans la paraffine à 50° qui, sans pénétrer dans l'intérieur des tissus, forme une enveloppe empêchant les échanges avec l'extérieur. Au bout de 8 jours, des fragments sont découpés; ils sont fixés et inclus suivant les procédés habituels.

L'observation des coupes correspondantes révèle l'existence, dans certaines cellules, de bactéries très nettement colorées en bleu. Ce sont de petits cocci : leur diamètre moyen est de 0,5 μ; leur nombre peut atteindre environ 50 dans une cellule; ils semblent parfois réunis en chaînette (*fig.* 1), ou en amas plus ou moins compact (*fig.* 2 et 3), rarement isolés. L'asso-



Bactéries dans les cellules de racine de Betterave (G × 2 000).
Fig. 1. — Bactéries groupées en chaînette.
Fig. 2 et 3. — Bactéries en amas.
Fig. 4. — Petit groupe de bactéries dans un jeune vaisseau.

ciation en colonies rondes, fréquente dans les tubercules de pomme de terre, ne se rencontre pas ici. Il semble exister une zone, située à environ 5 à 10 rangées de cellules de la périphérie, dans laquelle ces amas sont plus fréquents, mais on en observe aussi plus profondément et en particulier dans de jeunes vaisseaux (*fig.* 4). En aucun cas nous n'avons remarqué de foyer à partir duquel « l'infection » se serait étendue, ni de zone dans laquelle toutes les cellules seraient atteintes : le phénomène, dans les conditions expérimentales définies, reste très sporadique. Les amas proviendraient

alors de la multiplication des quelques bactéries qui existaient initialement dans la cellule normale et qui se seraient développées à la faveur des conditions physiologiques créées par le paraffinage des racines. Ces observations ont été complétées par des isolements bactériologiques qui se sont révélés positifs et dont nous poursuivons l'étude.

Outre la mise en évidence cytologique de bactéries dans les racines de Betterave, les résultats expérimentaux appellent les remarques suivantes :

— Il existerait dans les racines de Betterave un processus physiologique d'inhibition qui limiterait le développement des bactéries : cette inhibition serait levée, au moins pour certaines cellules, lors du paraffinage qui modifie certainement, entre autres, les conditions de respiration auxquelles étaient soumis les cellules de la racine et les micro-organismes.

— Il pourrait se produire, aussi, dans nos expériences, une dégradation des sucres par suite de la respiration intramoléculaire qui aboutirait à des produits plus assimilables par les bactéries.

— Il est possible, enfin, que les conditions créées artificiellement ici puissent se réaliser dans la nature et qu'il existe des stades de développement des betteraves dans les racines desquelles les bactéries soient plus nombreuses que pour les individus, d'ailleurs très jeunes, utilisés pour ce travail.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) B. MONTUELLE, *Bull. Soc. Bot. Nord de la France*, 12, 1959, p. 140-144.
(2) B. MONTUELLE, *Bull. Soc. Bot. Nord de la France*, 13, 1960, p. 13-15.
(3) B. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 452-454.
(4) P. F. MILOVIDOV, *Bull. Histol. appl.*, 5, 1928, p. 382-391.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Lille.*)

VIROLOGIE. — *Le problème de l'accumulation du virus infectieux dans une Drosophile sensible au gaz carbonique, stabilisée.* Note (*) de M. **Philippe Vigier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le virus mûr d'une Drosophile sensible au gaz carbonique, stabilisée, ne joue aucun rôle dans la continuité de l'état stabilisé. Son accumulation paraît résulter d'un processus infectieux.

Une Drosophile sensible au gaz carbonique, stabilisée, contient toujours du virus infectieux. Brun (Communication personnelle) a montré qu'il ne jouait aucun rôle dans la transmission héréditaire de la sensibilité : celle-ci est assurée par une forme immature de σ que nous avons appelée « virus génétique ».

Le virus infectieux est cependant décelable dès les premiers stades du développement. 2 ou 3 h après la ponte, il est déjà possible d'extraire de l'œuf une cinquantaine d'unités infectantes ([1]). Toutefois le rendement des œufs varie d'une lignée stabilisée à une autre. Dans certains cas, la majorité d'entre eux au moment de la ponte ne contient pas encore de virus mûr. Pendant la vie embryonnaire et la vie larvaire, il s'accumule lentement et progressivement ([1]). Deux hypothèses peuvent être envisagées pour rendre compte de ces faits.

1° Pendant la segmentation quelques particules de virus génétique mûrissent accidentellement. Elles infectent alors des cellules capables de supporter leur multiplication, envahissant ainsi l'embryon puis la larve.

2° Au cours de l'embryogenèse, la maturation du virus génétique se produit à plusieurs reprises dans les tissus somatiques. Le virus mûr s'accumule en l'absence de tout processus infectieux.

Il se trouve que le virus génétique de certaines souches stabilisées est pluripotentiel : il donne naissance à un spectre de virus mûrs différant par leur type dimensionnel ([2]). J'ai pensé qu'il était possible de tirer parti de cette remarquable propriété, pour tenter de choisir entre les deux hypothèses que nous venons d'envisager. Dans la première hypothèse (maturation unique, suivie d'une phase de multiplication), une sélection en faveur des types dimensionnels les plus efficaces doit intervenir. On sait en effet que tel est bien le cas, lorsqu'un mélange est inoculé à des mouches sans virus. Dans la seconde hypothèse, la composition du virus infectieux doit refléter assez exactement celle du virus génétique.

J'ai déterminé le spectre du virus génétique propagé par une Drosophile stabilisée en analysant l'extrait obtenu par broyat d'un lot de ses descendants. J'ai ainsi été amené à comparer la récolte d'une femelle stabilisée à celle de ses descendants. Les résultats d'une telle expérience, rassemblés dans le tableau I, montrent que :

a. La récolte obtenue par broyat de la ♀ 52 est presque exclusivement de type dimensionnel B.

b. 12 de ses filles sur 17 ont fourni le type B ; 11 sur 17 le type D.

c. Sur 158 particules extraites de sa descendance, 103 sont B, 55 D.

d. Plusieurs types peuvent être décelés dans la récolte d'un imago mais, dans tous les cas, l'un d'entre eux est très nettement majoritaire.

TABLEAU I.

Type dimensionnel.	Spectre de la mère ♀ 52.	Spectre de la descendance.																
		♀ 1.	♀ 2.	♀ 3.	♀ 4.	♀ 6.	♀ 7.	♀ 9.	♀ 10.	♀ 11.	♀ 13.	♀ 14.	♀ 15.	♀ 17.	♀ 18.	♀ 20.	♀ 21.	♀ 22.	Total.
B....	33	0	12	0	11	0	9	9	1	6	9	0	9	0	10	8	10	9	103
C....	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D....	1	18	0	6	1	5	0	0	6	1	1	8	1	7	0	0	0	1	55

On peut tirer de ces faits les conclusions suivantes :

1° Le virus génétique transmis par la ♀ 52 donne naissance avec une fréquence comparable à des particules infectieuses qui sont, soit B, soit D.

2° Il n'y a pas de corrélation évidente entre le spectre fourni par la mère et celui de sa descendance. Ainsi la ♀ 52 a transmis à la majorité de ses filles le type D qui n'est qu'un élément minoritaire de son propre virus infectieux. Cette situation s'est répétée à la génération suivante : B est l'élément majoritaire de l'extrait obtenu à partir de la ♀ 22 ; cependant cette ♀ n'a transmis B à aucun de ses descendants. Ces observations montrent que le virus infectieux ne joue aucun rôle dans la continuité de l'état stabilisé. Elles confirment les conclusions auxquelles Brun est arrivé par d'autres voies.

3° Dans le cadre de la première hypothèse, ces résultats s'interprètent aisément de la manière suivante. Au début du développement de la ♀ 52, il est apparu quelques particules de type B et D qui se sont multipliées. Au cours de ce processus, B a pris le pas sur D. Les mêmes événements se sont reproduits pendant l'embryogenèse de la plupart de ses descendants (♀ 2, 4, 7, 9, 13, 18, 20, 21 et 22). Dans quelques cas (♀ 1, 3, 6, 14 et 17), la maturation du virus génétique a entraîné la formation du seul type D, qui a pu alors envahir librement la mouche.

Pour confirmer cette interprétation j'ai tenté de mettre en évidence une modification de la composition du virus infectieux au cours du développement. J'ai broyé individuellement huit œufs pondus par la ♀ 52 et analysé leur contenu infectieux.

TABLEAU II.

Type dimensionnel.	Spectre des œufs								
	n° 1.	n° 2.	n° 3.	n° 4.	n° 5.	n° 6.	n° 7.	n° 8.	Total.
B..........	2	1	0	1	0	0	1	1	6
C..........	0	0	1	0	0	0	3	1	5
D..........	1	1	4	0	1	0	1	3	11

Les quelques particules présentes dans l'œuf au moment du broyat appartiennent donc généralement à plusieurs types dimensionnels. J'ai répété cette observation à de nombreuses reprises : le plus souvent le contenu d'un œuf est très hétérogène. Il ressort, en outre, de la comparaison des tableaux I et II que :

a. Le virus infectieux des imagos a tendance à être beaucoup plus homogène que celui des œufs;

b. Le type B, minoritaire chez les œufs (6 particules sur 22), est devenu majoritaire chez les imagos (103 particules sur 158).

Ainsi, la composition du virus infectieux se modifie, au cours de l'embryogenèse, en faveur des types dimensionnels les plus efficaces. L'intervention d'un processus de multiplication dans l'accumulation du virus mûr chez une Drosophile stabilisée est donc très vraisemblable. Cette conclusion rapproche les souches stabilisées des lignées ρ étudiées par Brun. Nous nous réservons de discuter dans une prochaine publication les modalités de cette multiplication.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) Plus, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 347.

(2) Il existe un groupe de variants de σ qui diffèrent par leur aptitude à envahir une mouche sans virus. Nous mesurons cette aptitude par la période d'incubation moyenne de drosophiles de référence inoculées dans des conditions déterminées. Ceci permet de distinguer des « types dimensionnels ». La souche stabilisée utilisée ici propage trois types dimensionnels B, C et D. Leurs périodes moyennes d'incubation sont respectivement 12, 17 et 22 jours.

(*Laboratoire de Génétique formelle du C. N. R. S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

VIROLOGIE. — *Mécanisme de l'action hémagglutinante des cultures de virus morbilleux.* Note (*) de MM. **Jorge Raul Periés** (1) et **Charles Chany**, présentée par M. Pierre Lépine.

L'hémagglutination des globules rouges de singe par le virus morbilleux est attribuée à au moins deux particules de taille différente se fixant sur des récepteurs distincts de ceux des myxovirus.

Dans une publication précédente, l'activité hémagglutinante et hémolytique du virus morbilleux sur les hématies de singe (cynocéphale) a été décrite (2). Le caractère spécifique de cette hémagglutination est basé sur le fait qu'elle est inhibée par les sérums de convalescents, et non inhibée par les sérums provenant de sujets sans antécédents rougeoleux. Ces expériences ont été récemment confirmées (3).

Cette Note préliminaire a pour objet de caractériser les particules agglutinantes et d'étudier leur mécanisme d'action.

L'activité hémagglutinante des préparations concentrées est apparemment liée d'une part à la particule virale, et pour une plus grande part, à une particule de taille inférieure au virus lui-même. Cette dernière particule est également douée de propriétés antigéniques. Nos constatations sont basées sur les expériences suivantes :

1° L'adsorption de l'antigène sur les hématies de cynocéphale entraîne la fixation sur ces globules de toute l'activité hémagglutinante et infectieuse. Les globules rouges de cobaye, qui ne sont pas agglutinés par les préparations virales, n'adsorbent ni les particules hémagglutinantes ni les particules infectieuses.

2° Les expériences de filtration sur membranes Gradocol ou Millipore montrent que, dans un certain nombre de cas, pratiquement toute l'activité hémagglutinante traverse les filtres dont les pores mesurent 25 mμ, alors que la totalité de l'action infectieuse est retenue. Les filtres dont la porosité est de 10 mμ retiennent simultanément ces deux activités.

3° Après ultracentrifugation à 20 000 t/mn (26 360 *g*) pendant 1 h, l'activité hémagglutinante persiste avec des titres significatifs dans le quart supérieur du surnageant, alors que le titre infectieux est pratiquement nul. Dans le culot, le titre hémagglutinant apparaît inchangé alors que le titre infectieux est considérablement augmenté en raison de la sédimentation des particules cytopathogènes.

4° L'activité hémagglutinante n'est pas altérée par le chauffage à 37° pendant 1 h. Le chauffage à 60° détruit le pouvoir infectieux du virus en 10 mn, alors que le titre hémagglutinant reste inchangé. Lorsqu'on poursuit le chauffage à la même température pendant 60 mn le titre hémagglutinant de la préparation baisse d'une façon significative (jusqu'à 1/4 environ de sa valeur initiale).

Le traitement à l'éther suivant une technique déjà décrite ([4]), diminue considérablement l'activité hémagglutinante.

L'hémagglutination n'est pas influencée par le traitement de l'antigène par la trypsine, la pepsine, la ribonucléase ni la désoxyribonucléase.

5° Les récepteurs des hématies pour les myxovirus ne jouent, apparemment, aucun rôle dans l'hémagglutination par le virus morbilleux. Des hématies agglutinées par le virus grippal sont, après élution de ce virus, toujours agglutinables par le virus morbilleux. Les hématies formolées ([5]) qui agglutinent normalement en présence du virus grippal, n'agglutinent pas en présence de l'antigène rougeoleux. L'épreuve au R.D.E. n'a pas pu être réalisée en raison de la forte activité hémolytique de cette enzyme sur les hématies de singe.

Conclusions. — L'activité hémagglutinante d'une culture de virus morbilleux est liée à la présence simultanée dans les cultures, d'une part de la particule infectieuse, d'autre part d'une particule de petite taille, dont le diamètre est situé entre 10 et 25 mμ.

L'activité hémagglutinante n'est pas influencée par les enzymes protéolytiques mais est diminuée sous l'action de l'éther. Les activités hémagglutinantes et infectieuses peuvent être dissociées par le chauffage à 60° pendant 10 mn.

La destruction des récepteurs des hématies de singe par le virus grippal n'empêche pas l'hémagglutination par la rougeole.

Le traitement des globules rouges par le formol reste sans action sur les récepteurs des myxovirus mais inhibe l'hémagglutination par le virus rougeoleux.

(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) Institut National de Microbiologie, Buenos-Aires, Argentine. Boursier de l'Université de Buenos-Aires.

([2]) J. R. Periés et Ch. Chany, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 820.

([3]) L. Rosen, *Virology*, 13, 1961, p. 139-141.

([4]) L. Delsal, *Bull. Soc. Chim. Bol.*, 32, 1950, p. 219-227.

([5]) B. Fauconnier, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 107-111.

(*Institut Pasteur, Service des Virus*
et *Laboratoire des Virus, Hôpital Saint-Vincent-de-Paul.*)

CANCÉROLOGIE. — *Complexion de benzimidazoles aux fluorènes cancérigènes. Sensibilité de l'azote basique cyclique. Sa puissance de dissolution.* Note (*) de Mlle **Simone Hatem**, présentée par M. Christian Champy.

Des recherches récentes ont mis en relief la sensibilité du noyau imidazole aux substances cancérigènes. La liaison imidazole-pyrrole s'est révélée vulnérable du fait de cette sensibilité; l'étude s'est étendue à la globine en raison de son groupement terminal imidazolique qui la rattache à l'hème et l'altération du processus de synthèse de l'hémoglobine semble bien résulter de l'action des substances cancérigènes sur l'imidazole ([1]). Il est intéressant de serrer la question et d'examiner un autre facteur de la respiration tissulaire renfermant le même noyau dans sa molécule.

Le benzimidazole, constituant de la vitamine B_{12}, figure parmi les agents essentiels de la biosynthèse des ferments hématiniques.

Les substances cancérigènes choisies pour cette étude seront les fluorènes, en raison de l'aspect très particulier de leur activité. Tandis que les substances actives des autres familles font apparaître les tumeurs soit au point de l'application, soit sur un organe déterminé, le 2-acétylaminofluorène (AAF) provoque la naissance des cancers les plus divers dans différents organes, agissent à la fois *in situ* et au loin ([2]). Il entraîne également des lésions hépatiques ayant un caractère d'infiltration leucémique ([3]). L'aminofluorène (AF) s'apparente à AAF tant par l'aspect de ses cancers que par la nature des métabolites trouvés après son administration orale ([4]). AF est moins actif que AAF, peut-être en raison de sa solubilité plus grande qui rend son élimination plus aisée. L'étude s'étend au nitrofluorène (NF), corps non cancérigène d'après la majorité des auteurs mais qui, dans certains cas, s'est révélé actif.

Cette étude, faite sur des solutions aqueuses observées dans l'ultraviolet, met en relief la réactivité du benzimidazole avec les substances cancérigènes et la sensibilité de l'azote pyridinique dans la réaction.

Des difficultés se présentent. En effet, le benzimidazole est peu soluble dans l'eau ($\neq$ 0,4 % à 18°) et si les substances cancérigènes sont solubilisées en phase aqueuse par complexion, c'est, en général, à la condition que le liguant existe lui-même en quantité suffisante dans la phase. Ainsi, la concentration du liguant doit être supérieure à 20 % dans le cas de l'imidazole. D'autre part, le benzimidazole présente, en phase aqueuse, des bandes très intenses à 2 700 et 2 780 Å, région où se place la bande principale de AAF et de AF. L'absorption du benzimidazole ne devient négligeable et les mesures possibles entre certaines limites du spectre que lorsque l'épaisseur traversée s'abaisse à 0,05 cm. NF peut être lu sous une épaisseur plus forte (0,5 cm) car sa bande dans l'imidazole aqueux se situe à 3 000 Å, mais la méthode différentielle s'impose dans les trois cas.

Première partie. — Les fluorènes sont introduits en poudre dans deux milieux aqueux : le témoin et la mesure. Le filtrat compensé par son milieu, fait apparaître les fluorènes solubilisés par complexion.

Le milieu témoin est constitué par une solution d'imidazole où les substances sont lisibles sous l'épaisseur limite et où leur complexion à l'imidazole apparaît naissante. La compensation est faite par la solution d'imidazole. Le milieu mesure est constitué par une solution d'imidazole et de benzimidazole; l'action du benzimidazole sur les fluorènes s'ajoutant

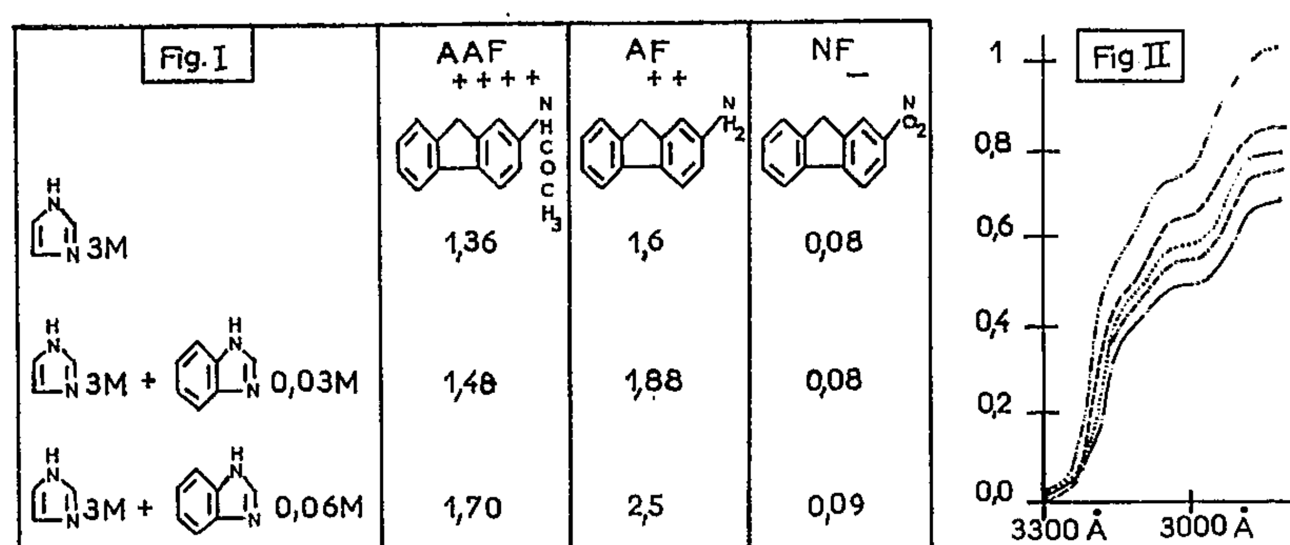


Fig. 1. — Densité optique maximale des fluorènes solubilisés dans les milieux suivants : imidazole 3 M; imidazole 3 M + benzimidazole 0,03 M; imidazole 3 M + benzimidazole 0,06 M. Épaisseur ramenée à 0,1 cm. Compensation par chaque milieu; conditions de fente rigoureuses.

Fig. 2. — Densité optique maximale de AAF solubilisé dans les milieux suivants :

—— · —— · —— Imidazole 3 M;
- · - · - · - · - · - · - Imidazole 3 M + benzimidazole 0,03 M;
· · · · · · · · · · · · · · · · · Imidazole 3 M + méthyl-2-benzimidazole 0,03 M;
- - - - - - - - - - - - Imidazole 3 M + benzimidazole 0,06 M;
—— · · · —— · · · —— · · · Imidazole 3 M + méthylbenzimidazole 0,06 M.

Mesure sous 0,05 cm d'épaisseur.

Compensation par chaque milieu et conditions de fente rigoureuses.

à celle naissante de l'imidazole sera sensible et la faible épaisseur prévue fera disparaître le benzimidazole de la représentation spectrale. La compensation est faite par la solution d'imidazole et de benzimidazole.

Les résultats sont intéressants : On observe une complexion plus grande des fluorènes par addition de benzimidazole dans la solution d'imidazole et l'accroissement de la complexion s'accuse lorsque le taux de benzimidazole augmente. Les bandes des fluorènes sont déplacées dans l'eau par l'imidazole ([1]) et le benzimidazole n'affecte pas leur position nouvelle. La complexion s'exprime par la densité optique maximale des fluorènes (*fig.* 1) mais pour l'interpréter, il importe de retenir que la solubilité de AF dans l'eau est plus élevée que celle de AAF ([1]).

Deuxième partie. — L'azote basique cyclique s'est déjà révélé dans la réaction de l'histamine ([5]); afin d'approfondir la question le méthyl-2-benzimidazole est comparé au benzimidazole car la méthylation qui

accroît la densité électronique au niveau de l'azote pyridinique sensibilise cet azote sans trop modifier l'architecture de la molécule. Benzimidazole pK 5,48, méthylbenzimidazole pK 6,19. On observe que la densité optique des fluorènes s'élève lorsque le méthylbenzimidazole remplace le benzimidazole dans la solution d'imidazole. L'écart apparaît net avec AAF (*fig.* 2), réel avec AF et peut même être décelé avec NF en raison de l'épaisseur beaucoup plus forte sous laquelle on observe ce corps. En sensibilisant l'azote pyridinique, en rehaussant son aptitude à fixer un proton ou à céder des électrons, on intensifie la réaction des substances cancérigènes. *L'azote basique cyclique semble bien être la cible cherchée.*

Par le seul jeu du noyau imidazole, les substances cancérigènes bloquent un régulateur de la croissance, altèrent des agents de la respiration tissulaire, perturbent le métabolisme des glucides et des lipides ([6]) non sans saisir aussi des matériaux nucléaires. Le benzimidazole ne participe-t-il pas à la synthèse des bases puriques et pyridiniques ? Son affinité pour les substances cancérigènes est, sans doute, à l'origine de la réactivité des acides nucléiques avec ces substances. On croit pouvoir considérer cependant que ce dernier aspect de la question n'est pas fondamental car il résulte d'un travail important que l'action des substances cancérigènes de familles différentes est additive ([7]). L'auteur établit cette relation avec les substances du type polybenzène et quinoléine. Or, les substances du type quinoléine sont sans action sur les acides nucléiques ([8]). Par contre, ces quinoléines altèrent les agents de la respiration affectant la fonction SH de la cystéine et du glutathion ([8]); elles perturbent également l'équilibre histidine-histamine par action directe ([9]) et indirecte ([10]). Les substances du type quinoléine mettent donc en jeu conjointement l'histamine et les agents de la respiration tissulaire. Ce couplage est-il l'un des anneaux de la chaîne qui conduit au cancer ? Dans les cas nombreux où la commande en revient à l'imidazole, la réaction est orientée par l'azote basique cyclique, azote dont la puissance de dissolution se révèle considérable.

(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) S. HATEM, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2562 et 252, 1961, p. 957.
([2]) F. BIELCHOWSKY, *Brit. Med. Bull.*, 4, 1946-1947, p. 382.
([3]) R. H. WILSON, F. DE EDS et A. J. COX, *Canc. Res.*, 1, 1941, p. 595.
([4]) R. H. WILSON et F. DE EDS, *Fed. Proc.*, 5, II, 1946, p. 213.
([5]) S. HATEM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3191.
([6]) B. JASINSKI, *Schweiz. med. Wschr.*, 89, n° 47, 1959, p. 1226.
([7]) W. NAKAHARA et F. FUKUOLA, *Naturw. Dtsch.*, 47, n° 2, 1960, p. 44-45.
([8]) H. ENDO, *Gann*, Tokio, 49, n° 2, juin 1958, p. 151.
([9]) J. L. PARROT et C. LABORDE, *Ciba Foundation Symposium on Histamine*, 1956, p. 57.
([10]) P. HOLTZ, *Naturw. Dtsch.*, 1937, p. 2414.

CANCÉROLOGIE. — *Les propriétés métaplasiantes du virus choriotrope et le problème de l'étiologie des tumeurs métaplasiques.* Note (*) de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Isolé à partir de la tumeur humaine la plus précoce, un virus oncogène qui provoque des transformations cellulaires qui peuvent remanier des tumeurs très diverses et à tous les âges, ne se présente-t-il pas comme le virus de ce qu'on pourrait appeler le *polyome de l'Homme* ?

A côté des métaplasies chondroïdes et lymphoïdes précédemment étudiées ([1]), ([2]), ([3]), deux autres lésions méritent d'être ajoutées au pouvoir pathogène du virus choriotrope. Elles n'ont pas été décrites jusqu'à présent, parce que inconstantes et techniquement difficiles à retrouver. Néanmoins elles peuvent s'observer, et leur nature est telle qu'elles évoquent certains remaniements bien connus dans les tumeurs.

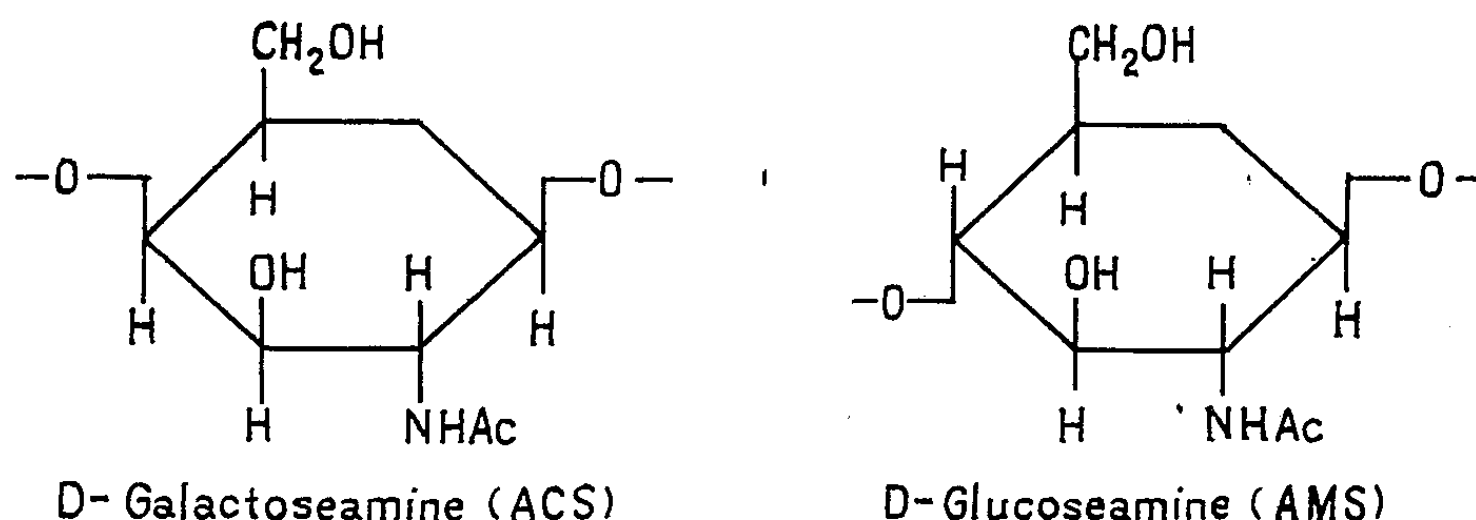
D'abord, une *calcification*, qui frappe certaines tumeurs végétantes de la membrane chorio-allantoïque, ou affecte les nodules fibro-sarcomateux du mésoderme au voisinage des tumeurs endodermiques, et qui rappellent soit les calcosphérites des psammomes, des épithéliomas germinatifs de l'ovaire, des épithéliomas papillaires de la thyroïde, soit encore l'épithélioma calcifié de Malherbe.

Ensuite, une métaplasie *mucoïde*, qui peut s'observer au niveau des tumeurs endodermiques infiltrant le mésoderme, dont les cellules renferment des vacuoles remplies d'une substance mucicarminophile qui diffuse dans le mésoderme. Les tumeurs endodermiques sont rarement infiltrantes, et en raison du grand nombre de coupes sériées nécessaires pour les déceler, il est difficile de savoir si l'induction de la métaplasie mucoïde peut varier d'un œuf à l'autre, et être, par conséquent dépendante de son génome. Toujours est-il que cette lésion est discrète et ne se rencontre qu'au hasard d'un grand nombre d'examens, alors que la métaplasie chondroïde est massive et constante. Néanmoins, elle pose le problème de la causalité des métaplasies mucoïdes qui caractérisent plusieurs variétés de tumeurs.

La muciparité des cellules tumorales peut aller de la simple hyperfonction (adénocarcinomes bronchiques et digestifs) jusqu'à la métaplasie vraie (épithéliomas colloïdes du sein, chordomes, sarcomes lipoblastiques, tumeurs mixtes, cylindromes, etc.) et peut même, exceptionnellement, accompagner la cancérisation de cellules aussi peu prédestinées à élaborer du mucus que les cellules argentaffines, les mélanocytes, les cellules des îlots de Langerhans. L'irrégularité avec laquelle elle intéresse seulement certaines zones d'une tumeur ou de ses métastases, et la disparité avec laquelle elle se rencontre dans l'ensemble des tumeurs, montrent que la

métaplasie mucoïde est un phénomène qui accompagne volontiers la cancérisation, mais dont l'apparition inconstante doit être elle-même surdéterminée par des facteurs génétiques individuels. Elles montrent aussi qu'en dehors de la cancérisation cette métaplasie ne s'observe pas plus que la métaplasie chondroïde.

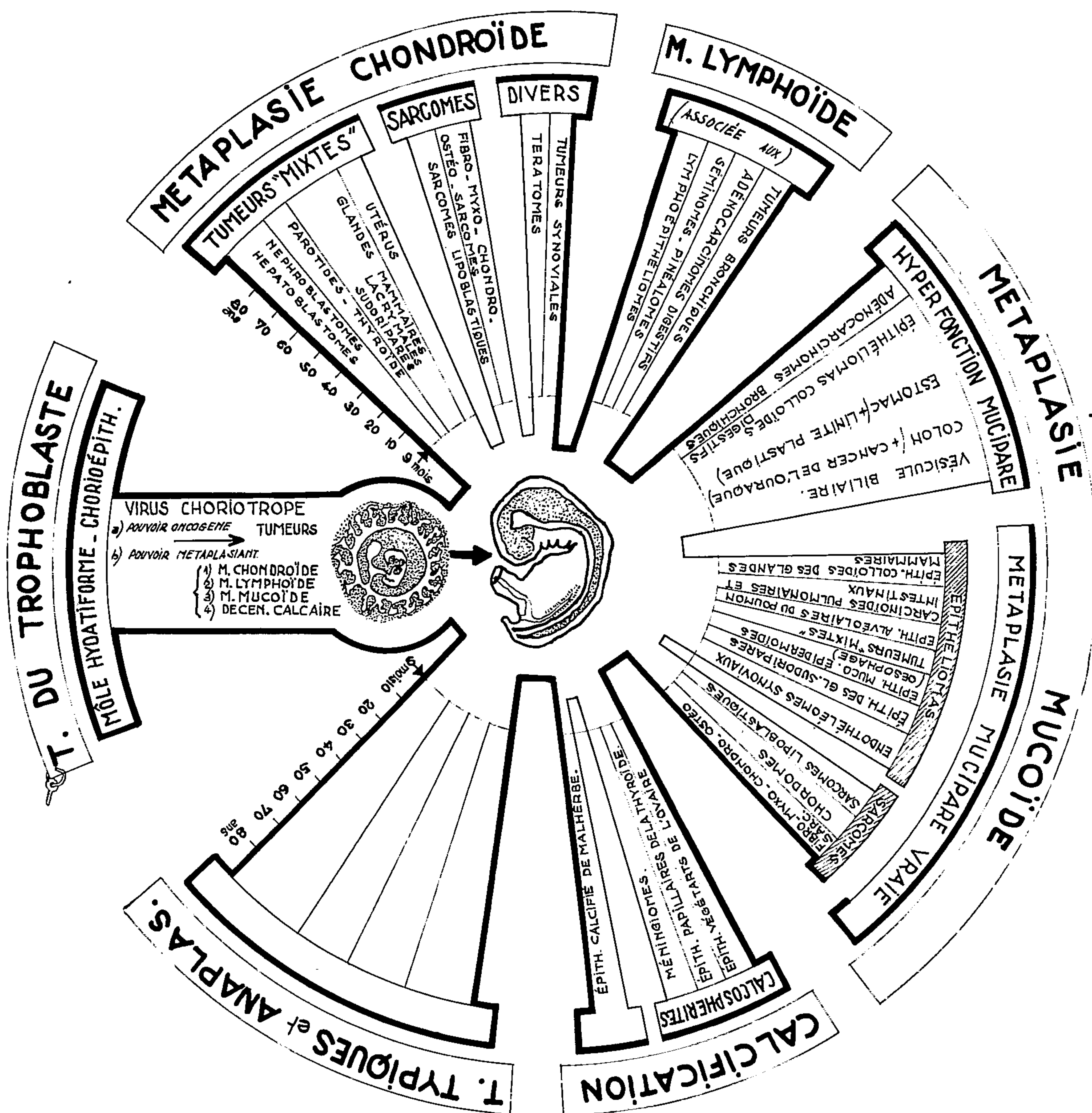
Si ces deux métaplasies satellites de la cancérisation sont histologiquement très dissemblables, elles se rapprochent pourtant l'une de l'autre par le fait que les deux mucopolysaccharides qui les caractérisent sont aussi voisins que le sont l'*acide chondroïtine-sulfurique* (ACS) et l'*acide mucoïtine-sulfurique* (AMS), qui, nous le savons par ailleurs, ne se distinguent que par la nature de l'hexoseamine constitutive de leur unité monomérique. Dans le cas de l'ACS il s'agit de la D-*galactoseamine*, dans celui de l'AMS il s'agit de la D-*glucoseamine*.



D-Galactoseamine (ACS) D-Glucoseamine (AMS)

C'est dire que la différence ultime et décisive qui distingue la structure histologique d'une tumeur mixte remaniée par du cartilage de celle d'une tumeur colloïde inondée de mucus, ou encore de celle où seulement quelques gouttelettes de mucus encombrent les cellules néoplasiques, se ramène en dernière analyse, à la simple disposition stéréochimique en C_4 du groupement —OH d'un sucre. Les transformations chondroïdes et mucoïdes qui caractérisent des tumeurs aussi différentes qu'un néphroblastome, un épithélioma colloïde-muqueux du sein ou une linite plastique, sont d'autant plus des *phénomènes jumeaux* qu'ils ne diffèrent, quant à leurs cause, que par l'isomérie d'un constituant de base de la substance fondamentale : OH—C—H, pour l'hexoseamine de l'ACS, et H—C—OH pour celle de l'AMS. Rien d'étonnant donc à ce que l'élaboration de cartilage, de mucus, et même d'autres substances mucoïdes puisse être le fait d'*une seule* et même tumeur.

De toute évidence, l'ACS se polymérise au dehors de la cellule en une substance fondamentale *solide*, qui confère aux chondrocytes un aspect emprisonné, tandis que l'AMS, tout en restant plus *fluide*, se polymérise déjà à l'intérieur du cytoplasme en grosses molécules qui franchissent mal la membrane cellulaire, et donnent, en s'accumulant, naissance aux



Répartition des métaplasies et remaniements expérimentalement provoqués par le virus choriotrope au sein d'un certain nombre de tumeurs.

cellules en *bague à chaton* caractéristiques des tumeurs muqueuses. Les propriétés physiques différentes de ces deux mucopolysaccharides, qui résultent cependant de structures chimiques très voisines, permettent de comprendre que derrière la dissemblance histologique qui fait de deux tumeurs deux entités anatomo-pathologiques distinctes, se cache une *très étroite similitude*. Cette similitude, qui est celle d'une isomérie au niveau d'un seul atome de carbone, indique qu'elle doit être le fait d'un nombre de gènes très restreint, et particulièrement aptes à être stimulés par un agent cancérigène. Or, il se trouve que le virus choriotrope est à même de provoquer des transformations cellulaires aussi voisines qu'une métaplasie chondroïde et une métaplasie mucoïde.

Que la stimulation des fonctions mucopolysaccharidiques ne se fasse pas dans toutes les tumeurs, ni chez tous les individus atteints d'une tumeur à tendance mucipare, est, en soi, un phénomène aussi important que le fait qu'au sein d'une même tumeur elle ne se fasse pas au niveau de toutes les cellules. A cet égard, même la tumeur la plus polymorphe est toujours typique en quelque endroit. C'est en quoi l'étude des métaplasies chondroïdes et mucoïdes, dont le virus choriotrope possède le pouvoir inducteur, ouvre d'ores et déjà la voie à l'étude des tumeurs typiques et anaplasiques.

(*) Séance du 24 avril 1961.
(1) R. DE RUYCK, *Bull. Cancer*, 46, 1959, p. 391.
(2) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2331.
(3) R. DE RUYCK, *Bull. Acad. Nat. Médecine*, 144, 1960, p. 689.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

MÉDECINE. — *Contribution à l'utilisation médicale de l'arsenic* 76. Note (*) de MM. **Lucien Mallet** et **Bernard Pierquin**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les auteurs rapportent les effets et résultats thérapeutiques sur certaines affections malignes cutanées obtenues avec l'arsenic 76.

Dans une Note publiée à l'occasion d'un pli cacheté en date du 15 mai 1950 l'un de nous (Lucien Mallet) rappelait ses premières recherches et résultats relatifs à l'utilisation médicale de ^{76}As. Le choix de cet isotope était guidé par les propriétés dermotropes de l'élément arsenic et la présence d'un rayonnement β et γ pénétrant, ce qui justifiait son application dans les affections cutanées surtout malignes, telles les réticuloses malignes, le mycosis fongoïde, les érythrodermies prémicosiques, les manifestations cutanées de la lymphogranulomatose, certaines sarcomatoses et les nevo-carcinomes, enfin dans certaines dermatoses du type des lepromes.

Cette première Note fut suivie quelque temps après d'une lecture (7 novembre 1950) à l'Académie de Médecine exposant les effets de la drogue sur le mycosis fongoïde et la lymphogranulomatose maligne qui avait amené des régressions macroscopiques des lésions et la disparition des phénomènes prurigineux sans effet notable sur la lignée sanguine.

Le ^{76}As avait été obtenu à l'aide de la réaction de Chalmers et Szillard qui permettait d'obtenir 3-4 mC/mg-élément. On sait que cet isotope a l'avantage d'avoir une section efficace très grande et de capter fortement les neutrons de la pile, aussi pour un poids relativement faible d'arsenic on pouvait disposer d'une assez forte radioactivité. Ces travaux ont été poursuivis par l'un de nous, B. Pierquin, ils apportent une contribution importante à l'utilisation de l'isotope ^{76}As par suite des progrès apportés dans la préparation du produit et de son très grand enrichissement en millicuries.

La concentration de ^{76}As dans l'épiderme et dans les squames des lésions érythrodermiques a son maximum de fixation entre la 48e et la 72e heure avec un taux de radioactivité de 10 à 30 fois plus élevé que celui de la peau totale comme l'ont montré les dosages par scintillateurs et les autoradiographies.

Le ^{76}As est administré par voie orale après un jeûne strict de 3 h. Le malade absorbe une solution d'arséniate de soude dont l'activité totale varie suivant les préparations entre 40 et 70 mC, tous les deux jours une nouvelle dose de ^{76}As est administrée jusqu'à obtention d'une dose totale avoisinant 200 mC dans les derniers cas.

Les quantités pondérales d'arsenic restent faibles, de l'ordre de 2 mg pour une série thérapeutique (200 mC), *elles restent très au-dessous des doses chimiques toxiques.*

Les variations dosimétriques restent très imprécises avec cette méthode d'irradiation métabolique où les différents facteurs d'élimination et d'absorption varient considérablement d'un sujet à un autre et où l'appréciation du poids total de la peau reste d'une grande imprécision (son épaisseur variant considérablement d'un cas d'érythrodermie à un autre). Cependant à la suite d'un certain nombre de mesures expérimentales, confrontées avec des calculs théoriques, nous avons admis, tout en sachant qu'une telle systématisation reste très grossière, les nombres moyens suivants :

— poids de la peau : 3 000 g pour un sujet de 60 kg;

— proportion d'arsenic fixé dans la peau : 10 % de la dose ingérée;

— période effective de ^{76}As : 20 h.

a. le calcul de la dose β s'est effectué à partir d'une énergie moyenne de 1 MeV ($\bar{E} = 1$ MeV). En admettant que toute l'énergie absorbée dans le volume étudié (la peau, en l'occurrence), nous arrivons, pour 1 mC de ^{76}As administré, à une dose β dans la peau de 1,8 rad :

$$D/\text{rad} = 2,13.10^3 c\bar{E}\theta = 1,8 \text{ rad}$$ (1).

b. le calcul de la dose γ peut être basé sur celui de la mesure d'une dose dans un cylindre de densité homogène correspondant aux dimensions du corps humain. A la paroi du cylindre, c'est-à-dire au niveau de la peau, cette dose pour 1 mC de ^{76}As est de l'ordre de 0,2 rad :

$$D/\text{rad} = kcg\theta = 0,2 \text{ rad}$$ (2).

On arrive finalement, en totalisant les doses β et γ, à un chiffre total avoisinant 2 rad. C'est ce chiffre que nous retiendrons dans l'appréciation de nos doses thérapeutiques, en le corrigeant d'un facteur tenant compte du poids du malade. Notre dose de référence est donc : 1 mC de ^{76}As administré à un sujet de 60 kg = 2 rad (peau).

Résultats thérapeutiques. — Sur les 20 cas traités, 17 présentaient un mycosis fongoïde, 2 une maladie de Hodgkin, 1 une réticulose maligne. Ces malades nous ont été confiés dans des conditions cliniques très variables : la plupart d'entre eux se situaient à un stade avancé (mauvais état général à la suite d'une longue évolution avec traitements divers : rœntgenthérapie ou chimiothérapie); certains cas répondaient à des formes subaiguës ou aiguës, d'autres à des formes chroniques. La plupart présentaient des lésions érythrodermiques généralisées avec prurit intense. Dans un cas cependant (cas n° 19), les lésions cutanées étaient réduites à quelques plaques à la limite de l'interprétation clinique.

Les doses se sont progressivement élevées entre les premiers cas (1952) et les derniers cas (1957). De 80 à 100 rad, elles ont atteint finalement 400 rad.

Dans tous les cas où une amélioration a pu être constatée, ce bon effet clinique n'a été que temporaire : de quelques semaines à quelques mois. Le ^{76}As n'a donc joué qu'un rôle palliatif.

L'interprétation des signes cliniques après traitement par ^{76}As n'a été possible que dans 18 cas. Quatre malades ayant été traités à plusieurs reprises, l'interprétation des symptômes a été rendue possible 25 fois.

a. L'amélioration du prurit a été : nulle 2 fois, légère 9 fois, nette 9 fois, complète 5 fois.

b. L'amélioration de l'érythrodermie a été : nulle 7 fois, légère 10 fois, nette 6 fois, complète 2 fois.

Il existe un rapport appréciable entre la dose administrée et l'amélioration des symptômes :

Du point de vue hématologique enfin, l'interprétation de la formule sanguine ou du médullogramme est restée incertaine dans les suites de l'irradiation par ^{76}As auprès de la plupart des malades : ceux-ci présentaient en effet depuis le début de leur affection des phénomènes anémiques parfois aigus, où le rôle adjuvant de la thérapeutique reste discutable.

Cependant, dans les quelques cas où le malade présentait une formule hématologique satisfaisante, nous n'avons pas constaté (jusqu'à concurrence de 400 rad) d'effet hypoplasiant apparemment lié au traitement par ^{76}As.

De l'étude des résultats cliniques, il ressort que le seuil d'action biologique de ^{76}As est sensiblement le même pour le prurit et pour l'érythrodermie : 60 à 70 rad pour une légère amélioration. Mais, pour ces faibles doses (moins de 100 rad) les échecs pour l'érythrodermie sont beaucoup plus fréquents que pour le prurit.

Si l'on ne veut retenir que les cas nettement améliorés, on constate alors que la dose moyenne nécessaire est nettement plus élevée pour l'érythrodermie (250 rad) que pour le prurit (200 rad).

En conclusion, si l'on veut obtenir une amélioration appréciable et bénéfique pour le malade, il faut atteindre au minimum une dose de 250 rad.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) *c*, concentration de ^{76}As en millicuries par gramme; θ, vie moyenne effective en heures.

(2) *k*, facteur de dose; *g*, facteur d'intégration correspondant sensiblement à 100 à la paroi d'un cylindre répondant aux dimensions d'un corps humain (densité = 1).

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Géologie, par l'Organe de M. le Président remplaçant le Doyen empêché, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Paul Fallot* :

En première ligne..........	M. **Jean Jung.**
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*...	MM. **Camille Arambourg.** **Louis Glangeaud.** **Jean Goguel.** **Jean Orcel.** **Henri Termier.**
A ces noms, l'Académie adjoint celui de...........	M. **André Rivière.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 5 m.

R. C.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 25 juillet 1960.)

Note présentée le 18 juillet 1960, de MM. *Robert Legros* et *Paul Cagniant*, Contribution à l'étude du naphto-1, 2, 1', 2' cycloheptène :

Page 554, 17e ligne en remontant, *au lieu de* $C_{23}H_{22}O_7N_4$, *lire* $C_{23}H_{22}O_6N_4$.
» » 10e ligne en remontant, *au lieu de* $C_{23}H_{22}O_7N_4$, *lire* $C_{23}H_{22}O_6N_4$.
» » 1re ligne en remontant, *au lieu de* $C_{21}H_{18}O_5N_4$, *lire* $C_{21}H_{18}O_4N_4$.
» 555, 6e ligne, *au lieu de* $C_{21}H_{18}O_5N_4$, *lire* $C_{21}H_{18}O_4N_4$.
» » 15e ligne, *au lieu de* $C_{23}H_{22}O_5N_4$, *lire* $C_{23}H_{22}O_4N_4$.
» » 27e ligne, *au lieu de* $C_{23}H_{22}O_5N_4$, *lire* $C_{23}H_{22}O_4N_4$.

(*Comptes rendus* du 27 février 1961).

Note présentée le 6 février 1961, de M. *Philippe Fabre*, Glottographie respiratoire : appareillage et premiers résultats :

Page 1387, il y a lieu de relier par une résistance de 1 MΩ la base de l'enroulement secondaire de la seconde lampe EF 40 et l'extrémité du circuit de polarisation sous-jacent : point entre la résistance marquée 1 M^{ω} et le condensateur 3 μF. Cette même base d'enroulement doit être reliée à la masse par un autre condensateur de 3 μF.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 MAI 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 24 mai au lieu du lundi 22.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES.

Notice nécrologique sur Jules Bordet (*)
par M. **Jacques Tréfouël.**

Le caractère d'exception des liens qui unissent la Belgique et la France s'explique par une étonnante conformité de vues, de langage, de réactions; nous avons partagé les mêmes souffrances pendant deux effroyables guerres mais aussi beaucoup des mêmes gloires scientifiques; et, parlant aujourd'hui de l'œuvre du Professeur **Jules Bordet**, il m'est difficile de ne pas réagir en frère très affectionné et plein de fierté.

En 1894, Bordet, jeune docteur en Médecine de 24 ans, choisit la France pour élargir ses connaissances et plus particulièrement l'Institut que Pasteur avait animé d'une vie prodigieuse, prolongée, alors, par la merveilleuse équipe de disciples tels que Duclaux, Roux, Metchnikoff. Ces professeurs étaient dignes de l'élève qui allait bientôt égaler leur maîtrise.

Vingt-cinq ans après la découverte par Pasteur de la vaccination par les microbes atténués, la cause réelle de l'immunité restait ignorée. Metchnikoff avait bien montré le rôle de la phagocytose exercée par les globules blancs tout comme Behring et Kitasato avaient mis en lumière les propriétés antitoxiques du sérum des animaux immunisés contre le tétanos et la diphtérie, mais c'est Bordet qui, en quelques rapides années de travail, dissipa les ténèbres. Pfeiffer avait reconnu que des injections sous-cutanées d'une culture de vibrion cholérique, au cobaye, font apparaître une propriété nouvelle des humeurs : l'introduction, dans le péritoine de ce cobaye, d'une culture de vibrion cholérique est suivie d'une transformation granuleuse du vibrion si l'on introduit en même temps un peu de sérum d'un cobaye vacciné. Pfeiffer n'ayant pu reproduire ce phéno-

mène *in vitro*, avait conclu que le sérum était inactif à lui seul et c'est à Bordet que revient le mérite déterminant d'avoir fixé les conditions d'action de ce sérum : il doit être frais; le vieillissement ou la chaleur abolissent son pouvoir qui réapparaît par addition de sérum frais. Donc, le sérum de l'animal vacciné contient deux substances : l'une, thermolabile, commune aux sérums frais des animaux vaccinés ou non : c'est l'alexine, reconnue entre autres par Buchner; l'autre, thermostable, fruit de la vaccination, qui est spécifique, ne s'attaque qu'au microbe vaccinant mais ne peut, à elle seule, en atténuer la virulence; son véritable rôle est de se fixer sur lui, de le rendre ainsi vulnérable à l'action de l'alexine : Bordet la baptise « sensibilisatrice ». Ainsi était résolu le problème fondamental des rôles respectifs de ce qu'on nomme antigène (subst. protéique) et anticorps (ou sensibilisatrice). Bordet avait fait comprendre ce qu'est l'immunité. Il jetait aussi les premières lumières sur l'anaphylaxie, découverte peu de temps auparavant par Richet et Portier : tandis qu'il acquiert progressivement ses caractéristiques défensives de l'immunité, l'animal passe par une sensibilité exagérée vis-à-vis de l'agent contre lequel il lutte : cet état temporaire de fragilité est l'anaphylaxie.

Dès lors allaient se poursuivre des travaux dont l'ordre logique évoque celui qui présida aux découvertes de Pasteur.

Une expérience entreprise avec du sérum anticholéra de lapin dont il se servait comme anticorps, permit à Bordet d'observer que les quelques globules rouges qu'il contenait encore étaient légèrement agglutinés lorsque du sérum normal de cobaye était ajouté comme alexine. L'immunisation serait-elle capable d'augmenter le pouvoir agglutinant ? Oui : des injections répétées de globules rouges de lapin à des cobayes permirent à Bordet d'obtenir un sérum immun qui agglutinait très fortement les globules rouges de lapin; cette agglutination était d'ailleurs rapidement suivie d'une hémolyse totale, observation qui fit aussi grand bruit. Le chauffage à 56°C enlève au sérum de cobaye vacciné son pouvoir hémolytique qui réapparaît par addition de sérum de cobaye neuf : l'hémolyse, elle aussi, est due à la coopération d'alexine et de sensibilisatrice.

Il restait à tenter de généraliser ces faits. L'injection de protéines du sérum, d'albumine de blanc d'œuf, de caséine de lait, force toujours l'organisme à réagir en accumulant dans son sérum une sensibilisatrice spécifique pour la substance injectée, avec laquelle il y a union; il se forme un complexe colloïdal sur lequel l'alexine se fixe ensuite. La première application pratique en est la recherche de la nature d'un microbe : on le met en présence de l'anticorps du microbe supposé en ajoutant du sérum frais apportant l'alexine : si celle-ci est fixée, le microbe est bien celui supposé. Mais comment mettre en évidence la fixation de l'alexine ? L'exemple bien connu de la méthode du diagnostic de la syphilis (fixation du complément) répond à cette question. On introduit, dans le mélange, une goutte de sang de mouton et un peu d'anticorps hémolytique, c'est-

à-dire du sérum, chauffé à 56°C, d'un lapin qui a reçu du sang de mouton; globules rouges et anticorps hémolytique forment un groupe antigène-anticorps doué d'affinité pour l'alexine. Si celle-ci a été fixée par les microbes, il n'en reste plus pour les globules rouges et l'hémolyse ne se produit pas.

Après les règles de l'immunologie, celles de la sérologie s'imposaient.

Tout ceci, qui semble aujourd'hui la simplicité même, était en fait révolutionnaire et ne s'accomplit pas sans luttes contre des théories contraires; mais le Professeur Bordet était armé du courage et de la foi qui font les grands pionniers; rien ne pouvait le faire dévier du chemin qu'il suivait avec sa parfaite lucidité, sa tenace douceur et son sourire charmant. « Vous aviez des yeux bleus où s'extériorisait magnifiquement le ciel de vos rêves » lui dit un jour le Professeur Pasteur Vallery-Radot, très jeune témoin de ses premières victoires.

Elles lui valurent une réputation mondiale et dès que fut décidée la création, en 1900, de l'Institut Provincial de Sérothérapie et de Bactériologie du Brabant, c'est à lui que la Belgique fit appel pour le diriger. Après sept années d'une vie pastorienne enrichie des plus beaux souvenirs de travail et d'affections partagées, le déchirement de la séparation fut grand de part et d'autre. Mais Bordet aimait sa patrie avec ferveur. Il savait aussi que Paris le considérerait toujours comme l'un de ses meilleurs fils et la fréquence de ses retours rue Dutot, lia solidement le destin de ses deux grands Instituts, de nom semblable par la grâce de Mme Pasteur.

A Bruxelles, la route du Professeur Bordet continuait d'être jalonnée de succès. Ce fut la découverte du microbe de la coqueluche faite avec son collaborateur et beau-frère Gengou; puis celles de la bactérie de la diphtérie aviaire et de la péripneumonie des bovidés, le premier des virus dits filtrants. La guerre de 1914-1918 durant laquelle il accomplit des prodiges pour que son pays ne manqua jamais de sérums et de vaccins, lui permit, disait-il, « de récapituler les données acquises » et d'écrire son *Traité d'Immunologie*, véritable bible des microbiologistes, des physiologistes, des chimistes et des médecins.

Tant de mérites eurent leur juste récompense. En 1919, il reçut, premier savant de Belgique à qui cet honneur échut, le Prix Nobel de Médecine. Le 16 décembre 1920 commençaient à Bruxelles des manifestations qui devaient durer plus de deux jours et auxquelles la présence du Roi Albert et de la Reine donnait un rayonnement exceptionnel. A toutes les allocutions prononcées aux Académies royales, à l'Académie de Médecine, au Conseil Provincial, aux Délégations des Étudiants, à la Séance académique, au banquet de clôture, le Professeur Bordet répondit avec son brio habituel bien que le plus souvent il dut improviser. Mais son extraordinaire éloquence, l'intelligence, le cœur qui animaient tous ses propos, lui valaient toujours des ovations enthousiastes. Lorsque fut célébré, à la Sorbonne, le 50e anniversaire de la mort de Pasteur, Jules Bordet fut spontanément sollicité de

prendre la parole; il le fit, comme toujours, avec une si émouvante grandeur que la salle, transportée, se leva pour l'acclamer pendant d'inoubliables minutes.

Triomphale aussi fut cette journée du 25 novembre 1950 qui célébrait à la fois le 50e anniversaire de la Fondation de l'Institut Pasteur du Brabant et les 80 ans d'un homme resté aussi jeune d'esprit qu'à 30 ans. Son activité n'avait jamais faibli : études sur les plaquettes sanguines, la prothrombine, le lysozyme, l'influence du calcium sur la variabilité microbienne, la bactériophagie, beaucoup de ces travaux avaient été poursuivis en collaboration avec Renaux ou avec son fils, Paul, héritier de ses qualités intellectuelles, morales et familiales. Avec le Professeur Paul Bordet, la tradition continue et l'Institut Pasteur à Paris ne se sent point tout à fait dépossédé de ces liens qui lui étaient si chers. Que Mme Bordet, l'admirable compagne de Jules Bordet, tout autant que son fils, sachent bien que notre cœur leur restera fidèlement attaché comme il le fut à celui que nous pleurerons ensemble pendant de longs jours.

(*) Séance du 3 mai 1961.

M. **Henri Milloux** dépose sur le Bureau de l'Académie une *Notice sur la vie et les travaux* de son prédécesseur, **Pierre Lejay** (1898-1958). Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et Discours*.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Gaston Julia** signale la présence de M. **Ole Peder Arvesen**, Secrétaire perpétuel de l'Académie Royale norvégienne des sciences, Professeur à l'École polytechnique supérieure de Norvège, et M. **Arnaud Denjoy** celle de MM. **Antoni Zygmund**, Professeur à l'Université de Chicago, et **Guido Weiss**, Professeur à l'Université de Saint-Louis, États-Unis. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée des Cérémonies organisées à Paris, les 1er et 2 juillet 1961, à l'occasion du deuxième centenaire de la mort de **Pierre Fauchard**, qui fut l'un des précurseurs de l'Odontologie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Léon Binet** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de notre Compagnie, la nouvelle édition d'un fascicule consacré à l'étude des *Défenses de l'Organisme*. Ce petit livre, édité par les Presses Universitaires de France, Collection *Que sais-je ?* (no 5), en est à sa 7e édition, mais celle-ci est modifiée et

complétée. Nous abordons successivement les chapitres suivants : devant la douleur; devant la peur; devant le froid; devant la chaleur; devant l'asphyxie; devant les atteintes de l'organisme à son intégralité; devant l'hémorragie; devant les agressions de l'appareil respiratoire; devant l'intoxication alimentaire; devant la gravitation; devant la mort.

Nous voudrions insister surtout sur les chapitres complètement nouveaux, consacrés à la douleur, aux atteintes de l'organisme à son intégralité, à la gravitation et à la mort.

M. **Georges Mouriquand** adresse en hommage à l'Académie deux fascicules : 1° *Sur les manifestations de la précarence dans les avitaminoses. Leur détection par la bioclinique expérimentale.* I. *Précarence B*; 2° *Intérêt de la chronaximétrie vestibulaire en otologie* (en collaboration avec M. Jean-Claude Lafon, Mme Violette Edel et Mlle Renée Chighizola).

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Sur la fréquence fondamentale d'une membrane vibrante : évaluations par défaut et principe de maximum*, par Joseph Hersch. (Ce Mémoire constitue le développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus*, t. 249, 1959, p. 1074.)

2° *Correspondance du P. Marin Mersenne, Religieux minime*, commencée par Mme Paul Tannery, publiée et annotée par Cornélis de Waard. V. 1635.

3° Communauté européenne de l'énergie atomique. Rapport du Contrat n° 001/59/9/R.D.F. *Filage de l'oxyde d'uranium*, par R. Hauser et J. Mercier (Compagnie industrielle des combustibles atomiques frittés).

4° Consiglio nazionale delle ricerche. *Notiziario de « La ricerca scientifica »*, n° 1.

5° *Studies on peroxy compounds with special reference to methods of introducing alkoxy- and benzoyloxy groups into organic molecules*, by Sven-Olov Lawesson (Inaugural dissertation).

6° *High intensity photolysis studies of acetone and some aliphatic aldehydes*, by Gunnar Wettermark (id.).

7° *Isolation and description of proteins related to the human complement system*, by Hans J. Müller-Eberhard (id.).

8° *Studies on the migration and transformation of lymphocytes in immunized and non-immunized animals*, by Hans Diderholm (Thèse, Uppsala).

9° *Experimental diabetes research in fish*, by Sture Falkmer (Thèse, Uppsala).

10° *Pathophysiological aspects of the burn syndrome with special reference to liver injury and alterations of capillary permeability*, by Gösta Arturson (Thèse, Uppsala).

11° *Le tragique bilan des séismes de 1960 incombe en grande partie à la mauvaise qualité des constructions*, par JEAN-PIERRE ROTHÉ.

12° Accademia nazionale dei XL. CARLO TREVISSOI. *Irreversibilita' e rendimenti termodinamici delle operazioni industriali con scambio di massa e calore e con reazioni chimiche.*

13° JEAN ORCEL. Une série de tirages à part de ses travaux.

14° *The correction graph in photogeology*, by ARTHUR DAVID HOWARD.

15° *Charnockitic rocks of Santa Lucia Range, California*, by ROBERT R. COMPTON.

16° *Foraminifera fossils*, by HANS E. THALMANN.

17° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Conseil astronomique. *Pervoe dopolnenie ko vtoromou izdaniou obchtchego kataloga peremennykh zvezd (Premier supplément à la seconde édition du Catalogue général des étoiles variables)*, par B. V. KOUKARKIN. IOU. I. EFREMOV et P. N. KHOLOPOV.

18° Académie des sciences de l'Ukraine. Institut de botanique. *Flora URSR.* Tom X.

Il signale également un fascicule multicopié :

Délégation générale à la recherche scientifique et technique. *Le Progrès scientifique*, Numéro spécial. *Le financement de la recherche scientifique et technique en France.*

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section de Géologie, en remplacement de M. *Paul Fallot*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour
Nombre de votants	65	64
	Nombre de suffrages.	
M. Camille Arambourg	29	46
M. Jean Jung	14	13
M. Jean Orcel	8	2
M. Henri Termier	7	3
M. Louis Glangeaud	4	
M. Jean Goguel	3	

M. **CAMILLE ARAMBOURG**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

M. **ARNAUD DENJOY** est désigné pour représenter l'Académie au Symposium international consacré au 250e anniversaire de la naissance de **ROGER BOSCOVICH**, qui aura lieu à Dubrovnik, Yougoslavie, du 6 au 11 octobre 1961.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ALGOLOGIE. — *Sur la présence en France de l'*Enteromorpha Kylini *Bliding et sur les caractères de son développement.* Note (*) de MM. **Pierre Dangeard** et **Henri Parriaud.**

L'*Enteromorpha Kylini* Bliding, algue nouvellement observée en France, présente un développement d'un type particulier non encore décrit chez les Entéromorphes.

L'un de nous, en 1937, avait son attention attirée par une Entéromorphe qu'il récoltait sur les bords du bassin d'Arcachon dans les prés salés à la Teste et dans les viviers à l'embouchure de la Leyre. Souvent libre, flottante, tubuleuse, non ou peu ramifiée, cette espèce semblait à première vue devoir être rapprochée de l'*Enteromorpha intestinalis* dont l'éloignait cependant les caractères cellulaires et la présence de chromatophores à pyrénoïdes nombreux. Une grande ressemblance pouvait être constatée d'autre part entre l'algue de la Teste et l'échantillon n° 207 de l'exsiccata de Le Jolis décrit sous le nom d'*E. intestinalis* var. *capillaris* Kützing, mais l'échantillon de Le Jolis se montrait distinct par ses cellules nettement plus petites.

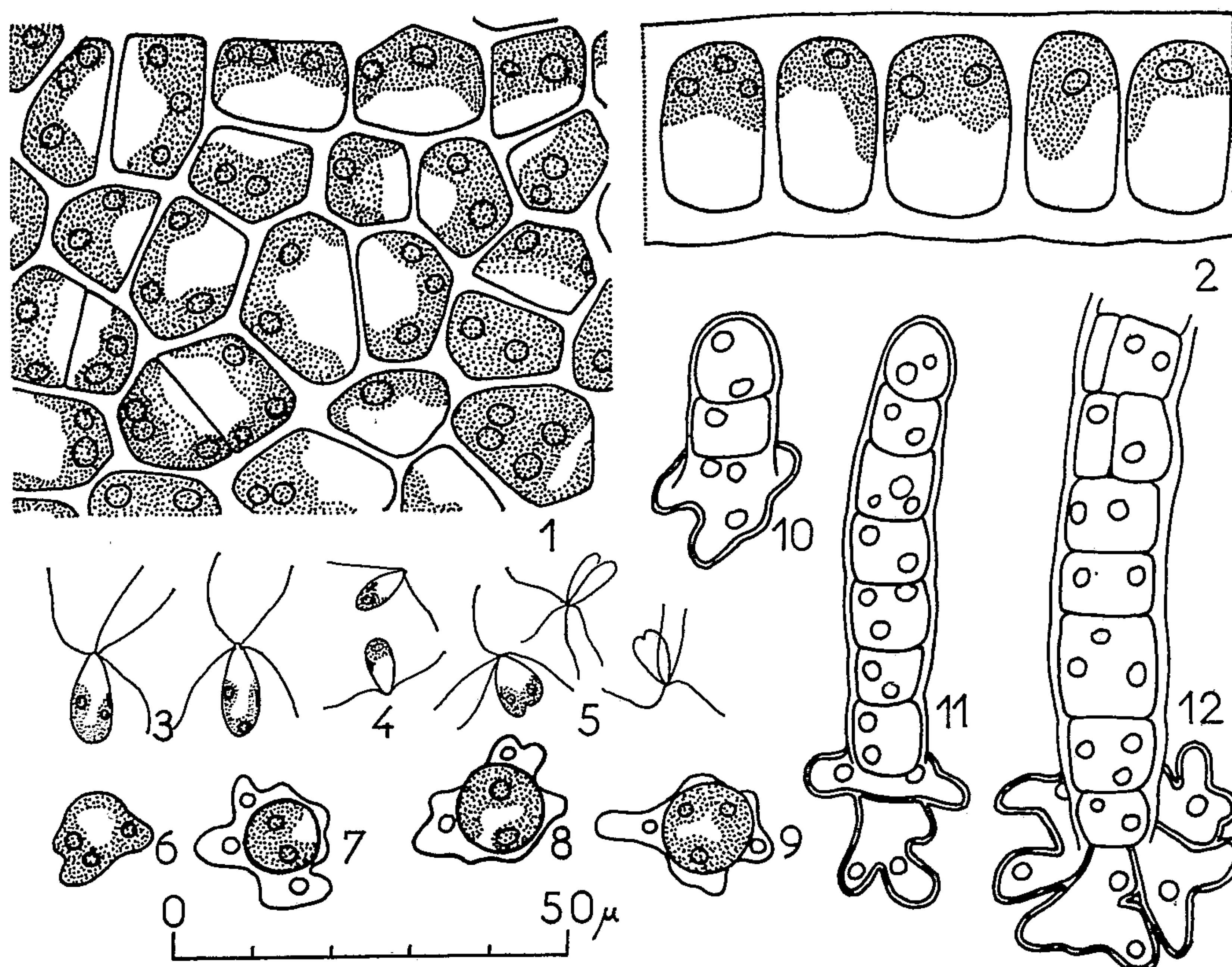
Dans les années récentes, l'étude plus complète et particulièrement l'étude vitale de cette espèce du bassin d'Arcachon nous a montré qu'elle pouvait sans doute correspondre à l'*Enteromorpha Kylini* décrite en 1948 par C. Bliding sur les côtes suédoises ([1]). Cependant, comme le montrera cette Note, diverses particularités par rapport à la description originale peuvent être signalées.

L'*E. Kylini* d'Arcachon se présente sous forme de masses emmêlées de filaments cylindriques fragiles, larges habituellement de 1-3 mm, mais pouvant, exceptionnellement, sur les échantillons âgés, atteindre jusqu'à 10 mm, sans base visible. Le thalle à première vue est simple, mais en réalité il existe de place en place assez souvent des ramules très fins, capillaires, relativement rares et qui pourraient facilement passer inaperçus. Ils tirent leur origine à partir d'une cellule unique très verte à nombreux pyrénoïdes.

Le thalle est composé de cellules relativement grandes (15 à 20 μ de diamètre) assez alignées parfois. Le chromatophore se présente comme une plaque pariétale finement perforée possédant souvent trois ou quatre pyrénoïdes (ce nombre est toujours au moins de deux semble-t-il et il peut aller jusqu'à six) (*fig.* 1).

L'étude de la reproduction montre qu'il s'agit d'une espèce à cycle digénétique : en effet, nous avons observé des sporophytes produisant des zoospores à quatre cils et celles-ci, en culture, nous ont donné des gamétophytes formant, au bout de six semaines environ, des gamètes à deux cils (*fig.* 4). La copulation entre gamètes correspond à un mode très voisin de l'isogamie (*fig.* 5).

Les zoospores légèrement aplaties sont relativement grosses puisqu'elles atteignent 8 à 12 μ de longueur sur 4,5 à 6 μ de large (*fig.* 3); en outre, le



Enteromorpha Kylini : 1, les cellules vues à plat; 2, les cellules vues en coupe; 3, zoospores; 4, gamètes; 5, copulation des gamètes; 6-9, premiers stades de la germination; 10-12, plantules montrant le disque basal et le filament dressé.

chromatophore, plus développé que chez la plupart des Entéromorphes, échancré et lobé, présente souvent deux pyrénoïdes. Il existe un stigma en forme de bandelette, mais parfois assez peu visible et les cils sont relativement courts. Les gamètes ont un chromatophore pourvu d'un pyrénoïde, un stigma et leur longueur varie entre 5,5 et 8 μ (*fig.* 4).

Le développement présente quelques particularités intéressantes par rapport à ce que nous connaissons chez les autres Entéromorphes : en effet les zoospores ou les zygotes, en se développant, donnent le plus souvent très rapidement, comme chez beaucoup d'autres espèces, un filament dressé, fixé par quelques cellules rhizoïdales unies entre elles pour constituer

un disque fixateur, mais l'origine de ce disque est assez souvent spéciale : en effet, à l'origine, la cellule germinale s'étale sur le support en se lobant et en augmentant le nombre de ses pyrénoïdes (*fig.* 6-9). Il en résulte la formation d'une cellule à contour irrégulier présentant deux ou trois pyrénoïdes (*fig.* 6). Bientôt, une cellule arrondie vert foncé, à nombreux pyrénoïdes, se délimite dans la cellule basale (*fig.* 7-9); cette cellule se dresse pour donner en se cloisonnant un filament érecté (*fig.* 10-11); quant à la cellule basale elle développe en général des lobes assez réguliers plus ou moins dichotomes qui lui donnent un aspect crénelé et elle se transforme par cloisonnement en un disque à contour circulaire (*fig.* 12).

Il est nécessaire d'ajouter que ce type de développement, pour caractéristique qu'il soit, n'est pas constant : il arrive en effet que des filaments dressés puissent s'élever à partir de cellules basales ne s'étalant pas sur le support et à peine modifiées. Comme chez la plupart des autres Entéromorphes que nous connaissons, la période du premier développement se présente comme une phase dont le déroulement n'est à aucun degré fixé et immuable, sans que le déterminisme de ces variations puisse, jusqu'à présent, être précisé dans la plupart des cas.

En conclusion, l'Entéromorphe du bassin d'Arcachon que nous venons de décrire nous paraît être très voisine de l'*E. Kylini* décrite sur les côtes suédoises; les caractères cellulaires particulièrement sont les mêmes (dimensions des cellules, chromatophore, pyrénoïdes). Nous attirons l'attention toutefois sur les différences suivantes : le thalle possède des ramules filiformes parfois assez fréquents; les zoospores sont plus grosses et possèdent un chromatophore avec deux pyrénoïdes; le développement est remarquable par la formation, dans certains cas, d'une cellule primordiale à contours lobés.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(¹) C. Bliding, *Kungl. Fysiogr. Sällsk. I Lund Förhandl.*, XVIII, 1948, p. 1-6.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Henséllisation d'un anneau de Zariski.*

Note (*) de M. **Jean-Pierre Lafon**, présentée par M. René Garnier.

Généralisation partielle aux anneaux de Zariski de la théorie de l'hensélisation de M. Nagata (¹).

1. Les anneaux sont commutatifs à élément unité. Un sous-anneau A d'un anneau A′ a même élément unité que A′.

Nous considérons des couples (A, a) d'un anneau A et d'un idéal a de A. Nous dirons que le couple (A′, a') domine le couple (A, a) si A est un sous-anneau de A′ et si $a = a' \cap A$.

Un couple (A, a) sera dit *hensélien* si : pour tout polynome unitaire f à coefficients dans A et pour toute décomposition $\bar{f} = \bar{g}.\bar{h}$ du polynome obtenu en réduisant modulo a les coefficients de f en produit de deux polynomes $\bar{g}$ et $\bar{h}$ unitaires étrangers de $\bar{A}[X]$, il existe dans A [X] des représentants unitaires g et h de $\bar{g}$ et $\bar{h}$ tels que $f = gh$.

2. Du fait que $\bar{g}$ et $\bar{h}$ étrangers dans $\bar{A}[X]$ implique que g et h sont étrangers dans A [X], si a est contenu dans le radical de Jacobson de A, on déduit :

Lemme. — *Soient* A *un anneau, a un idéal de* A *contenu dans le radical de* A, $\bar{A}$ *l'anneau quotient* A/a, f *un polynome unitaire à coefficients dans* A, $\bar{f} = \bar{g}.\bar{h}$ *une décomposition du polynome réduit modulo a en produit de polynomes unitaires étrangers de* $\bar{A}[X]$.

Si cette décomposition se relève dans A [X] *en une décomposition* $f = gh$ *où g et h sont unitaires, ce relèvement est unique.*

Les propositions qui suivent permettent de faire le lien avec la théorie de M. Nagata.

Proposition 1. — *Soient* (A, a) *un couple,* (A′, a') *un couple hensélien dominant* (A, a), B *la fermeture intégrale de* A *dans* A′, b *l'idéal* $a' \cap B$ *de* B. *Le couple* (B, b) *est hensélien.*

Proposition 2. — *Soient* A (*resp.* A′) *un anneau local d'idéal maximal a* (*resp.* a') *tels que* A′ *soit hensélien et domine* A, B *un sous-anneau de* A′ *entier sur* A, b *l'idéal* $a' \cap B$ *de* B. *L'application canonique de* B *dans* B_b *est injective et si le couple* (B, b) *est hensélien, l'anneau local* B_b *est hensélien, domine* A *et est dominé par* A′.

3. (A', a')-*hensélisation d'un couple* (A, a). — Nous supposons que l'idéal a' de l'anneau A' est contenu dans le radical de A' et que le couple (A', a') est hensélien et domine le couple (A, a).

Soit f un polynome unitaire à coefficients dans A. Une décomposition $\bar{f} = \bar{g}.\bar{h}$ du type décrit plus haut se relève en une décomposition $f = gh$ dans $A'[X]$ et ceci de manière unique.

Soit $S(f)$ l'ensemble des coefficients des polynomes g et h quand on prend toutes les décompositions possibles de $\bar{f}$. Soient S_1 la réunion des $S(f)$ quand f parcourt l'ensemble des polynomes unitaires à coefficients dans A, $A_1 = A[S_1]$, $a_1 = a' \cap A_1$. On construit à partir de (A_1, a_1) par le même procédé (A_2, a_2), puis de proche en proche, (A_n, a_n). Soit A_ω la réunion des anneaux A_n et soit $a_\omega = a' \cap A_\omega$.

Le couple (A_ω, a_ω) s'appellera *la* (A', a')-*hensélisation de* (A, a).

THÉORÈME 1. — *La* (A', a')-*hensélisation* (A_ω, a_ω) *de* (A, a) *possède les propriétés suivantes :*

1° *le couple* (A_ω, a_ω) *est hensélien et domine* (A, a);

2° *si le couple* (B, b) *est hensélien, domine* (A, a) *et est tel que* B *soit un sous-anneau de* A', *le couple* (B, b) *domine* (A_ω, a_ω);

3° *l'anneau* A_ω *est entier sur* A;

4° $A_\omega/a_\omega = A/a$.

Avec les mêmes notations, soit s' un idéal de A' contenu dans a' et soit $s = s' \cap A$. Le couple $(A'/s', a'/s')$ est hensélien et domine le couple $(A/s, a/s)$. Soit $s_\omega = s' \cap A_\omega$.

PROPOSITION 3. — $(A_\omega/s_\omega, a_\omega/s_\omega)$ *est la* $(A'/s', a'/s')$-*hensélisation de* $(A/s, a/s)$.

4. *Hensélisation.* — Nous supposons que A *est noethérien et que l'idéal* a *est contenu dans le radical de* A.

Nous appellerons *hensélisation* de (A, a) la $(\hat{A}, \hat{a})$-*hensélisation de* (A, a) si $\hat{A}$ est le complété a-adique de A et $\hat{a}$ est l'idéal $a\hat{A}$ de $\hat{A}$.

THÉORÈME 2. — *Soient* A (*resp.* A') *un anneau noethérien,* a (*resp.* a') *un idéal de* A (*resp.* A') *contenu dans le radical de* A (*resp.* A'). *Soit* (A^*, a^*) *l'hensélisation de* (A, a).

Si le couple (A', a') *est hensélien et domine* (A, a), *il existe un* A-*homomorphisme de* A^* *dans* A'.

Démonstration. — On a, en effet, un diagramme commutatif

$$\begin{array}{ccc} A & \xrightarrow{i} & A' \\ \downarrow & & \downarrow \\ A^*/s^* & \xrightarrow{i^*} & \hat{A}' \end{array}$$

où les flèches représentent des injections et où s^* est un idéal de A^*.

Remarque. — La conclusion du théorème 2 reste vraie si au lieu de supposer A et A′ noethériens, on suppose que les topologies a-adique et a'-adique sont séparées.

Si le complété $\hat{A}$ de A est intègre, ou plus généralement, si la fermeture intégrale de A dans $\hat{A}$ est intègre, $s^* = (o)$ et l'homomorphisme du théorème 2 devient un isomorphisme.

La proposition 3 montre que si s est un idéal de A contenu dans a, l'hensélisation de $(A/s, a/s)$ est $(A^*/s^*, a^*/s^*)$ si $s^* = \hat{s} \cap A^*$.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) M. Nagata, *On the theory of henselian rings III*, Memoirs of the College of Science, University of Kyoto, series A, 32, Mathematics n° 1, 1959.

(*Université de Clermont-Ferrand.*)

ALGÈBRE. — *Sur des bornes, inférieure et supérieure, des modules des valeurs caractéristiques du produit d'une matrice hermitique par une matrice unitaire.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Soient H une matrice hermitique d'ordre n et U une matrice unitaire de même ordre. Si λ_m et λ_M sont les valeurs caractéristiques minimale et maximale de H et μ_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ une valeur caractéristique de AU (ou de UA), nous allons montrer qu'on a

$$|\lambda_m| \leqq |\mu_i| \leqq |\lambda_M|.$$

Formons la matrice

$$HU(HU)^*,$$

l'étoile marquant qu'on envisage la matrice adjointe d'une matrice donnée. Il vient

$$HU(HU)^* = HUU^* H^* = H^2,$$

compte tenu du fait que H est hermitique $(H = H^*)$ et que U est unitaire $(UU^* = U^* U = I)$.

Or, E. T. Browne [1] a montré que si A est une matrice carrée d'ordre n de valeurs caractéristiques r_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$, les carrés des modules de ces dernières se situent entre la plus petite et la plus grande des valeurs caractéristiques de la matrice hermitique AA^*.

Posant alors

$$A = HU,$$

il apparaît que les valeurs caractéristiques μ_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ de HU sont telles que

$$\lambda_m^2 \leqq |\mu_i|^2 \leqq \lambda_M^2,$$

d'où

$$|\lambda_m| \leqq |\mu_i| \leqq |\lambda_M|.$$

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) *Bull. Amer. Math. Soc.*, 34, 1928, p. 363.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques équations fonctionnelles.* Note (*) de MM. **Dragoslav S. Mitrinović** et **Dragomir Djoković**, présentée par M. Paul Montel.

On considère plusieurs équations fonctionnelles et pour chacune on indique la solution générale.

Hypothèse H_1. — Soit E un ensemble muni de deux opérations : v, avec EvE = E, et $\circ$ (opération interne) et possédant un élément e tel que, pour chaque $x \in E$, on ait

$$x \vee e = e \vee x = e,$$
$$x \circ e = e \circ x = x.$$

Hypothèse H_2. — Il existe, pour l'opération v l'élément neutre e' obligatoirement différent de e.

Hypothèse H_3. — Soit f, une fonction dépendant des variables $x_1, x_2, \ldots \in E$ et supposons que les valeurs de cette fonction appartiennent à un groupe abélien additif M dans lequel l'équation $nX = A$ $(X, A \in M)$ admet la solution unique $X = A/n$ (n, nombre naturel).

Théorème 1. — *Si, outre l'hypothèse* H_1, *l'opération* v *est commutative, l'équation fonctionnelle*

$$(1)\qquad \begin{aligned} &f(x_1 \circ x_2, x_3) - f(x_1 \vee x_2, x_3) - f(x_1 \circ x_2, x_3 \vee x_4) \\ &+ f(x_2 \circ x_3, x_4) - f(x_2 \vee x_3, x_4) - f(x_2 \circ x_3, x_4 \vee x_1) \\ &+ f(x_3 \circ x_4, x_1) - f(x_3 \vee x_4, x_1) - f(x_3 \circ x_4, x_1 \vee x_2) \\ &+ f(x_4 \circ x_1, x_2) - f(x_4 \vee x_1, x_2) - f(x_4 \circ x_1, x_2 \vee x_3) = 0, \end{aligned}$$

où la fonction f vérifie l'hypothèse H_3, *avec* $n = 2$ et $A = 0$, *admet comme solution générale la fonction*

$$(2)\qquad f(t_1, t_2) = F(t_1) - F(t_2),$$

$F(t)$ *étant une fonction arbitraire.*

Théorème 2. — *Si les hypothèses* H_1 *et* H_3, *avec* $n = 2$ et $A = 0$, *sont remplies et si l'opération* v *est associative, alors* (2) *est la solution générale de l'équation fonctionnelle* (1).

Théorème 3. — *Le théorème* 1 *reste valable si la condition que l'opération* v *soit commutative est remplacée par l'hypothèse* H_2.

Théorème 4. — *Dans les hypothèses* H_1 *et* H_3, *avec* $A = 0$, *la solution générale de l'équation fonctionnelle*

$$\sum_{i=1}^{n} \{ f(x_i \circ x_{i+1}, x_{i+2}) - f(x_i \vee x_{i+1}, x_{i+2}) - f(x_i \circ x_{i+1}, x_{i+2} \vee x_{i+3}) \} = 0$$
$$(x_{i+n} \equiv x_i \quad \text{et} \quad n \geq 5)$$

a la forme suivante

$$f(t_1, t_2) = \mathrm{F}(t_1) - \mathrm{F}(t_2),$$

où F (t) *désigne une fonction quelconque.*

THÉORÈME 5. — *On suppose qu'un ensemble* E *soit muni de n opérations internes*

$$\circ_1, \circ_2, \ldots, \circ_n$$

pour lesquelles subsiste l'élément neutre commun e et que la fonction f vérifie l'hypothèse H_3, *où il faut remplacer n par* $2n$.

Ceci admis, l'équation fonctionnelle

$$\sum_{k=1}^{n}\sum_{i=1}^{2n} f(x_i \circ_k x_{i+1}, x_{i+2} \circ_{k+1} x_{i+3}, \ldots, x_{i+2n-2} \circ_{k+n-1} x_{i+2n-1}) = 0 \, (x_{2n+k} \equiv x_k; \circ_{n+k} \equiv \circ_k)$$

a comme solution générale la fonction suivante :

$$f(t_1, t_2, \ldots, t_n) = \mathrm{F}(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}, t_n) - \mathrm{F}(t_2, t_3, \ldots, t_n, t_1),$$

où F *est une fonction quelconque dépendant des arguments mis en évidence.*

THÉORÈME 6. — *Dans le cas où les hypothèses* H_1, H_2 *et* H_3, *avec* $n = 2, 3, 5$, *sont remplies, la solution générale de l'équation fonctionnelle*

$$\sum_{i=1}^{5} \{ x_i \circ x_{i+1}, x_{i+2} \vee x_{i+3}, x_{i+4}) + f(x_i \vee x_{i+1}, x_{i+2}, x_{i+3} \circ x_{i+4})$$
$$+ f(x_i, x_{i+1} \circ x_{i+2}, x_{i+3} \vee x_{i+4}) \} = 0 \qquad (x_{5+i} \equiv x_i)$$

est la suivante :

$$f(t_1, t_2, t_3) = \mathrm{F}(t_1, t_2, t_3) - \mathrm{F}(t_2, t_3, t_1),$$

où F (t_1, t_2, t_3) *désigne une fonction quelconque.*

THÉORÈME 7. — *Si les hypothèses* H_1, H_2 *et* H_3, *avec* $n = 2, 3$ *sont vérifiées, la solution générale de l'équation fonctionnelle*

$$\sum_{i=1}^{6} \{ f(x_i \circ x_{i+1}, x_{i+2} \vee x_{i+3}, x_{i+4}) + f(x_i \vee x_{i+1}, x_{i+2}, x_{i+3} \circ x_{i+4})$$
$$+ f(x_i, x_{i+1} \circ x_{i+2}, x_{i+3} \vee x_{i+4}) \} = 0 \qquad (x_{i+6} \equiv x_i)$$

est

$$f(t_1, t_2, t_3) = \mathrm{F}(t_1, t_2) - \mathrm{F}(t_2, t_3),$$

F (t_1, t_2) *étant une fonction quelconque.*

Pour d'autres équations fonctionnelles cycliques *voir* les Notes de J. Aczél, M. Ghermanescu et M. Hosszú [1], D. S. Mitrinović et D. Djoković [2].

Les démonstrations et des extensions des résultats indiqués dans cette Note seront données ailleurs (³).

(*) Séance du 3 mai 1961.

(¹) *Publications of the Mathematical Institute of Hungarian Academy of Sciences*, série A, 5, fasc. 1-2, 1960, p. 215-221.

(²) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1090.

(³) *Publications de la Faculté d'Électrotechnique de l'Université de Belgrade*, série Mathématique et physique, n° 61, 1961.

(Département mathématique, Faculté d'Électrotechnique, Université de Belgrade, Yougoslavie.)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Extension de la méthode de Jacobi à la réduction d'une matrice réelle non symétrique* [1]. *Étude de la convergence.* Note (*) de M. **Jacques Duleau**, présentée par M. Joseph Pérès.

Convergence du processus itératif de la Note précédente [1]. Autre processus itératif destiné à mettre en évidence les parties imaginaires des valeurs propres.

1. Pour démontrer le théorème de la Note précédente [1], nous allons énoncer plusieurs lemmes. Pour une matrice $C = (c_{ij})$, posons :

$$S^2(C) = \sum_i \sum_j |c_{ij}|^2, \qquad s_{ij}(C) = (c_{ij} + c_{ji})^2,$$

et rappelons les notations suivantes [1] :

$$u_{ij}(C) = (c_{jj} - c_{ii})(c_{ij} - c_{ji}), \qquad v_{ij}(C) = u_{ij} + \sum_{k \neq i,j} (c_{ik}c_{jk} - c_{ki}c_{kj}),$$

$$\sigma(C) = \sum_{i<j} (c_{ij} - c_{ji})^2, \qquad s(C) = \sum_{i<j} s_{ij}(C).$$

Lemme I. — *En posant*

$$L = \operatorname{Sup}_{i,j} |v_{ij}(C)|, \qquad L' = \operatorname{Sup}_{i,j} s_{ij}(C),$$

on a, quels que soient p, q,

$$|u_{pq}(C)| \leq L + nL'.$$

Lemme II. — *Etant donnée une transformation* $M = M(p, q, \alpha, \Delta)$ [1] *appliquée à une matrice quelconque* $B = (b_{ij})$, *si l'on pose* $B' = M^{-1}BM$, *on a*

$$S^2(B) - S^2(B') = \sigma(B) - \sigma(B')$$

Lemme III. — *Etant donnée une transformation du type plus particulier* $M = M(p, q, B)$ [1], *on pose* $B'' = M^{-1}BM$, *et, pour une fonction de matrice* $F(B)$,

$$\Delta_{pq}F(B) = F(B'') - F(B).$$

a. Quels que soient p, q, on a

$$-\Delta_{pq}\sigma(B) > \frac{1}{3}\left(\frac{v_{pq}(B)}{S(B)}\right)^2.$$

b. Si B *vérifie l'inégalité (pour p, q donnés) :*

$$s_{pq}(B) > 234\,|v_{pq}(B)|^2,$$

on a

$$-\Delta_{pq}s(B) > \frac{1}{2}s_{pq}(C).$$

2. Nous avons défini [1] un processus d'itération associé à un nombre ε et à deux constantes, k_1, k_2 qu'on arrête après obtention d'une matrice A^N qui vérifie, quels que soient i, j $(i \neq j)$:

$$(1) \qquad |v_{ij}(A^N)| \leq k_1 \varepsilon^2, \qquad |s_{ij}(A^N) \leq k_2 \varepsilon^2.$$

Le théorème considéré peut prendre la forme suivante :

Si k_1 et k_2 (≤ 1) sont convenablement choisis, A^N *vérifie, quels que soient i, j $(i \neq j)$, l'inégalité*

$$(2) \qquad u_{ij}(A^N)| < \varepsilon^2,$$

et l'on a $N < K/\varepsilon^6$.

Démonstration. — Le lemme I et les inégalités (1) donnent

$$|u_{pq}(A^N)| \leq (k_1 + nk_2)\varepsilon^2 \leq \varepsilon^2,$$

à condition de prendre $k_1 \leq 1/2$, $k_2 \leq 1/(2n)$.

Du lemme III a et de l'inégalité $\sigma(A^0) \leq 2 S^2(A^0)$, on déduit

$$\sum_{\rho=0}^{N} |v_{p_\rho q_\rho}(A^{\rho-1})|^2 \leq 6 S^4(A^0).$$

Le nombre des valeurs de ρ pour lesquelles $|V_{p_\rho q_\rho}(A^{\rho-1})| > k_1 \varepsilon^2$ est donc au plus

$$N = \frac{6 S^4(A^0)}{k_1^2 \varepsilon^4}.$$

Considérons un indice ρ pour lequel on ait

$$|v_{p_\rho q_\rho}(A^{\rho-1})| \leq k_1 \varepsilon^2, \qquad s_{p_\rho q_\rho}(A^{\rho-1}) > k_2 \varepsilon^2.$$

Le lemme III b, à condition qu'on ait $k_2/k_1 \geq 234$, donne

$$-\Delta_{p_\rho q_\rho} s(A^{\rho-1}) \geq \frac{1}{2} s_{p_\rho q_\rho}(A^{\rho-1}) > \frac{1}{2} k_2 \varepsilon^2,$$

et le nombre de tels indices ρ *consécutifs* est, au plus, d'après [1],

$$N' = \operatorname{Sup}_{\rho} \frac{|s(A^\rho)|}{\frac{1}{2} k_2 \varepsilon^2} \leq \frac{2 S^2(A^0)}{k_2 \varepsilon^2}.$$

Le nombre total d'itérations avant l'arrêt du processus est donc, au plus,

$$NN' \leq \frac{12 S^6(A^0)}{k_1^2 k_2 \varepsilon^6} = 11232 \left[\frac{\sqrt{n}\, S(A^0)}{\varepsilon}\right]^6,$$

à condition de prendre

$$k_2 = \frac{1}{2n}, \qquad k_1 = \frac{1}{468n}.$$

Pratiquement, ce nombre est prohibitif, mais nos premiers essais ont montré une convergence aussi bonne que pour la méthode de Jacobi. Des essais plus poussés sont en cours.

3. En pratique, au lieu d'adopter un ordre cyclique $\mathcal{C}$ choisi une fois pour toutes, nous avons effectué le choix des indices p_ρ, q_ρ de la transformation $M(p_\rho, q_\rho, A^{\rho-1})$ de la façon suivante :

$$p_\rho = p_{\rho-1} + 1 \qquad (\operatorname{mod} n),$$

q_ρ étant égal à l'indice j qui rend maximale l'expression

$$\varpi_j = |s_{p_\rho j}(A^{\rho-1})| + |u_{p_\rho j}(A^{\rho-1})|.$$

Ce choix nous paraît conduire à une convergence plus rapide, bien qu'il ne semble pas convenir à notre démonstration.

4. L'équation du quatrième degré en $x = \sin(2\Delta)$ n'a pas de terme en x^3; nous avons négligé en pratique le terme en x^4.

5. Pour diminuer les erreurs, nous avons utilisé l'identité

$$M^{-1}(p, q, \alpha, \Delta) = M_1 + M_2.$$

avec

$$M_1 = \frac{M\left(p, q, \alpha, \frac{\pi}{4}\right)}{2\cos\left(\Delta - \frac{\pi}{4}\right)}, \qquad M_2 = \frac{M\left(p, q, \alpha, -\frac{\pi}{4}\right)}{2\cos\left(\Delta + \frac{\pi}{4}\right)},$$

d'où l'on déduit, pour une matrice B quelconque,

$$M' = M^{-1}BM = M_1BM + M_2BM.$$

Nous avons souvent calculé séparément les deux termes du second membre.

De même, des formules simplifiées peuvent être employées pour calculer directement les termes d'indices (p, p), (p, q), (q, p), (q, q) de M'.

Dans une prochaine publication, nous indiquerons un processus itératif qui paraît conduire aux parties imaginaires des valeurs propres.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) *Voir* J. Duleau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1721. A la dernière ligne de la page 1721, *il faut lire* :

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{(b_{pq} + b_{qp})\cos 2\Delta}{b_{qq} - b_{pp} + (b_{pq} - b_{qp})\sin 2\Delta}.$$

ÉLASTICITÉ. — *Sur une loi régissant la déformation d'un sol horizontal sous l'action d'une charge répartie à la surface.* Note (*) de M. **Henry Favre**, présentée par M. Joseph Pérès.

Pour trouver la loi régissant la déformation d'un sol horizontal sous l'action d'une charge répartie à la surface, introduisons un système cartésien rectangulaire Oxyz, les axes x, y étant situés dans le plan limitant le sol non déformé, l'axe z étant dirigé vers le bas. Soit p la charge par unité de surface et ϖ le déplacement vertical d'un point du plan x, y. La charge $p(x, y)$ doit dépendre de toute la surface déformée du sol, principalement de la portion située au voisinage du point x, y considéré. Or, en vertu de la formule de Taylor, cette surface dépend elle-même de l'ordonnée $\varpi(x, y)$ et de ses dérivées successives, que nous noterons pour simplifier :

$$\frac{\partial\varpi}{\partial x}=\varpi_1,\qquad \frac{\partial\varpi}{\partial y}=\varpi_2,\qquad \frac{\partial^2\varpi}{\partial x^2}=\varpi_{11},\qquad \frac{\partial^2\varpi}{\partial x\,\partial y}=\varpi_{12},\qquad \frac{\partial^2\varpi}{\partial y^2}=\varpi_{22},\qquad \ldots.$$

On peut donc poser $p(x, y) = f(\varpi, \varpi_1, \varpi_2, \varpi_{11}, \varpi_{12}, \varpi_{22}, \ldots)$; d'où, en développant en série de Maclaurin et en ne conservant que le terme constant et les six premiers termes linéaires, qui proviennent des principales caractéristiques de la surface du sol au voisinage du point x, y :

$$(1)\qquad p(x,y)=f(0,0,\ldots)+\frac{\partial f}{\partial\varpi}\varpi+\frac{\partial f}{\partial\varpi_1}\varpi_1+\frac{\partial f}{\partial\varpi_2}\varpi_2 +\frac{\partial f}{\partial\varpi_{11}}\varpi_{11}+\frac{\partial f}{\partial\varpi_{12}}\varpi_{12}+\frac{\partial f}{\partial\varpi_{22}}\varpi_{22},$$

où l'on pose $\varpi = \varpi_1 = \ldots = \varpi_{22} = 0$ dans toutes les dérivées partielles de f. Ces dérivées sont donc ici des constantes, tandis que les quantités $\varpi, \varpi_1, \ldots, \varpi_{22}$ sont en général des fonctions de x, y. Mais $f(0, 0, \ldots) = 0$, car si $p(x, y) \equiv 0$, on a nécessairement $\varpi \equiv \varpi_1 \equiv \ldots \equiv \varpi_{22} \equiv 0$, le sol ne subissant aucune déformation. On voit en outre que $\partial f/\partial\varpi = \alpha$, α étant une constante positive, car si $p = \text{Cte} > 0$, la surface du sol reste un plan horizontal et l'on a $\varpi = \text{Cte} > 0$, $\varpi_1 \equiv \ldots \equiv \varpi_{22} \equiv 0$.

D'autre part, les dérivées $\partial f/\partial\varpi_1$, $\partial f/\partial\varpi_2$ sont nulles. Pour le montrer, imaginons deux systèmes de droites $\ldots, i-1, i, i+1, \ldots$ et $\ldots, j-1, j, j+1, \ldots$ respectivement parallèles aux axes y et x, la distance de deux droites consécutives étant égale à l'unité de longueur, supposée très petite (*fig.* 1). Les intersections de ces droites définissent des points isolés tels que i, j. Supposons qu'on applique en tous ceux de la rangée $i+1$ des charges égales, de grandeur Δp, dirigées vers le bas, et en tous les points analogues de la rangée $i-1$ des charges de même grandeur Δp, mais dirigées vers le haut. La surface du sol deviendra un cylindre de génératrices $\ldots, i-1, i, i+1, \ldots$, dont la section droite j est représentée

schématiquement dans la figure 2 *a*. Cette dernière montre qu'au point i, j, on a $p = 0$, $\partial w/\partial x = w_1 > 0$, $w = w_2 = w_{11} = w_{12} = w_{22} = 0$, d'où $\partial f/\partial w_1 = 0$ en vertu de (1), et $\partial f/\partial w_2 = 0$ par raison de symétrie.

Appliquons maintenant, aux points isolés des rangées $i - 1$ et $i + 1$, des charges égales Δp dirigées vers le bas, et aux points analogues de la rangée i, des charges égales, de grandeur δp, dirigées vers le haut, mais en choisissant le rapport $\delta p/\Delta p$ de façon que les points de cette rangée conservent leur position primitive. La surface du sol sera transformée en

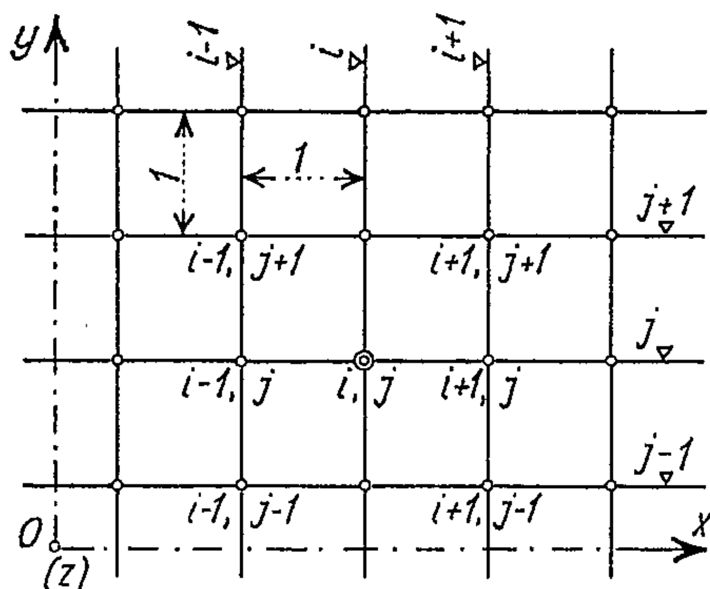


Fig. 1.

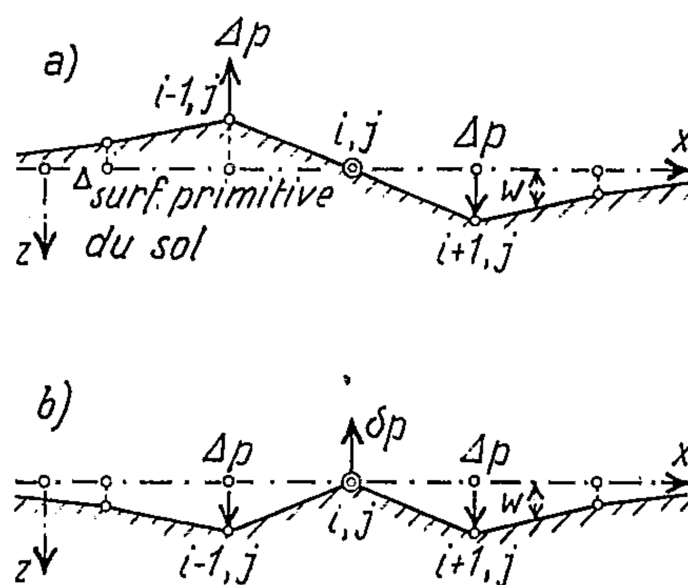


Fig. 2.

un cylindre de génératrices ..., $i - 1$, i, $i + 1$, ..., dont la section droite j est représentée par la courbe de la figure 2 *b*. On a ici, au point i, j :

$$p = -\delta p, \qquad \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = w_{11} > 0 \qquad \text{et} \qquad w = w_1 = w_2 = w_{12} = w_{22} = 0.$$

En introduisant ces valeurs dans (1) et en tenant compte de ce que $f(0, 0, \ldots) = 0$, on obtient

$$-\delta p = \frac{\partial f}{\partial w_{11}} w_{11}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\partial f}{\partial w_{11}} = \frac{\partial f}{\partial w_{22}} = -\beta \qquad (\beta > 0).$$

Enfin, supposons qu'on applique aux deux points $i - 1$, $j - 1$ et $i + 1$, $j + 1$ des charges égales Δp dirigées vers le bas, et aux deux points $i - 1$, $j + 1$ et $i + 1$, $j - 1$, des charges égales Δp dirigées vers le haut, on voit, en imaginant la surface déformée du sol, qu'au point i, j on a $p = 0$, $w = w_1 = w_2 = w_{11} = w_{22} = 0$, $\partial^2 w/\partial x\, \partial y = w_{12} > 0$, d'où, en substituant dans (1) :

$$0 = \frac{\partial f}{\partial w_{12}} w_{12}, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad \frac{\partial f}{\partial w_{12}} = 0.$$

La relation (1) se réduit finalement à

$$(2) \qquad p = \alpha w - \beta(w_{11} + w_{22}) \qquad \text{ou} \qquad \underline{p(x, y) = \alpha w - \beta \Delta w},$$

où $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$. Les constantes positives α, β dépendent de l'élasticité du sol, supposé homogène, isotrope et satisfaisant à la loi de Hooke.

Il serait facile d'imaginer des expériences pour les déterminer. Ajoutons quelques remarques :

1° Si p ne dépend que de x, on a $w = w(x)$ et l'équation (2) devient

$$p(x) = \alpha w - \beta w''. \tag{3}$$

C'est le cas de l'*élasticité bidimensionnelle*. La formule (3) est d'ailleurs analogue à celle que nous avons obtenue en étudiant le déplacement des points situés sur la ligne de charge (ou dans ses prolongements) de la surface d'un sol horizontal, sous l'action d'une charge répartie sur un segment de droite ([1]). Les constantes α, β auront toutefois, dans les formules (2), (3), des valeurs différentes de celles relatives à ce dernier cas.

2° En posant $\beta = 0$ dans (2), on retrouve la *loi de première approximation* de Winkler : $p(x, y) = \alpha w$ ($\alpha > 0$).

3° L'équation (2) a déjà été établie récemment, mais par une voie totalement différente de la nôtre, par un savant russe, P. L. Pasternak, dont nous ignorions les travaux au moment où nous avons fait cette étude. D'autres savants de l'U. R. S. S., en particulier V. Z. Vlasov et M. M. Filonenko-Borodich, ont aussi apporté d'utiles contributions à la découverte de la loi cherchée ([2]).

4° Si la *loi de seconde approximation* (2) s'avérait insuffisamment exacte, on pourrait la remplacer par une *loi de troisième approximation*, où l'on tiendrait compte non seulement de w, w_1, ..., w_{22}, mais encore de certaines dérivées d'ordre supérieur au second. Il serait même possible d'introduire des termes où figureraient les produits de deux dérivées de w. C'est un avantage de la méthode que nous avons exposée ici.

(*) Séance du 8 mai 1961.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2653.

([2]) *Voir* le résumé (en anglais) du Mémoire en russe de P. L. PASTERNAK sur *The basis of a new method of calculation for rigid and flexible substructures on an elastic foundation* (*Sb. Trudi Mosk. Inzh.-Stroit. In-ta*, n° 14, 1956, p. 116-144) paru dans l'*Applied Mechanics Reviews*, 12, n° 6, juin 1959, n° 2894).

(*École Polytechnique Fédérale, Zurich.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le problème du clapotis.*
Note (*) de M. **René Gouyon**, présentée par M. Henri Villat.

On explicite complètement, ici, la solution formelle de ce problème par la méthode du petit paramètre. L'étude de la convergence est réservée.

Notations. — Oy vertical ascendant; variables de Miche (a, b), coordonnées « au repos » de la particule (x, y); fond : $b = 0$; ligne libre : $b = H$. Le problème consiste à déterminer les fonctions $x(a, b, t)$ et $y(a, b, t)$, de périodes λ en a et T en t, et l'inconnue auxiliaire $\zeta(a, b)$, mesure du tourbillon, par

$$\frac{\varpi(x, y)}{\varpi(a, b)} = 1; \qquad \frac{\varpi\left(x, \dfrac{\partial x}{\partial t}\right)}{\varpi(a, b)} + \frac{\varpi\left(y, \dfrac{\partial y}{\partial t}\right)}{\varpi(a, b)} = \zeta(a, b)$$

et par les conditions aux limites (l'astérisque désignant les restrictions à $b = H$) :

$$g\frac{\partial y^*}{\partial a} + \frac{\partial^2 x^*}{\partial t^2}\frac{\partial x^*}{\partial a} + \frac{\partial^2 y^*}{\partial t^2}\frac{\partial y^*}{\partial a} = 0; \qquad y(a, 0, t) = 0; \qquad x(0, b, t) = 0.$$

Nous ajouterons, précisant l'origine des temps :

$$\frac{\partial y}{\partial t}(0, 0, 0) = 0.$$

Changement de variables et d'inconnues. — Posons

$$2\pi a = \lambda\alpha; \qquad 2\pi b = \lambda\beta; \qquad 2\pi t = T\tau;$$
$$2\pi x = \lambda(\alpha + X); \qquad 2\pi y = \lambda(\beta + Y); \qquad T\zeta = 2\pi Z.$$

et, quant aux constantes : $\lambda = cT$; $2\pi H = \lambda h$; $g\lambda = 2\pi c^2\omega$.

Le problème devient : déterminer sur la bande $0 \leqq \beta \leqq h$, les fonctions $X(\alpha, \beta, \tau)$, $Y(\alpha, \beta, \tau)$, $Z(\alpha, \beta)$, de période 2π en α et en τ [conformément à la définition du clapotis, donnée par ([1])], et la constante ω, par

$$\frac{\partial X}{\partial \alpha} + \frac{\partial y}{\varpi\beta} + \frac{\varpi(X, Y)}{\varpi(\alpha, \beta)} = 0;$$

$$\left(1 + \frac{\partial X}{\partial \alpha}\right)\frac{\partial^2 X}{\partial\beta\,\partial\tau} - \frac{\partial X}{\partial\beta}\frac{\partial^2 X}{\partial\alpha\,\partial\tau} + \frac{\partial Y}{\partial\alpha}\frac{\partial^2 Y}{\partial\beta\,\partial\tau} - \left(1 + \frac{\partial Y}{\partial\beta}\right)\frac{\partial^2 Y}{\partial\alpha\,\partial\tau} = Z(\alpha, \beta),$$

avec, l'astérisque désignant les restrictions à $\beta = h$:

$$\omega\frac{\partial Y^*}{\partial\alpha} + \left(1 + \frac{\partial X^*}{\partial\alpha}\right)\frac{\partial^2 X^*}{\partial\tau^2} + \frac{\partial Y^*}{\partial\alpha}\frac{\partial^2 Y^*}{\partial\tau^2} = 0;$$

$$Y(\alpha, 0, \tau) = 0; \qquad X(0, \beta, \tau) = 0; \qquad \frac{\partial Y}{\partial\tau}(0, h, 0) = 0.$$

Méthode du petit paramètre. — Cherchons les solutions

$$X=\sum_{n=1}^{+\infty} A^n X_n; \qquad Y=\sum_{n=1}^{+\infty} A^n Y_n; \qquad Z=\sum_{n=1}^{+\infty} A^n Z_n; \qquad \omega=\omega_0+\sum_{n=1}^{\infty} A^n \omega_n,$$

A étant un paramètre de l'ordre des dénivellations superficielles et les séries convergeant uniformément sur la bande, ainsi que celles des dérivées à envisager, dans un certain rayon en $|A|$.

Il vient, comme équations des approximations successives :

$$\frac{\partial X_n}{\partial \alpha}+\frac{\partial Y_n}{\partial \beta}=P_n; \qquad \frac{\partial^2 X}{\partial \beta\,\partial \tau}-\frac{\partial Y}{\partial \alpha\,\partial \tau}=Z_n+Q_n, \qquad \text{avec}\left\{\begin{array}{ll}\omega_0\dfrac{\partial Y_n^*}{\partial \alpha}+\dfrac{\partial^2 X_n^*}{\partial \tau^2}=R_n^*; & Y_n(\alpha,\,o,\,\tau)=o;\\ X_n(o,\,\beta,\,\tau)=o; & \dfrac{\partial Y_n}{\partial \tau}(o,\,h,\,o)=o;\end{array}\right.$$

étant posé $P_1=Q_1=R_1^*=o$, et, pour $n>1$:

$$P_n=\sum_{q=1}^{n-1}\left(\frac{\partial X_q}{\partial \beta}\frac{\partial Y_{n-q}}{\partial \alpha}-\frac{\partial X_q}{\partial \alpha}\frac{\partial Y_{n-q}}{\partial \beta}\right),$$

$$Q_n=\sum_{q=1}^{n-1}\left(\frac{\partial X_q}{\partial \beta}\frac{\partial^2 X_{n-q}}{\partial \alpha\,\partial \tau}-\frac{\partial X_q}{\partial \alpha}\frac{\partial^2 X_{n-q}}{\partial \beta\,\partial \tau}+\frac{\partial Y_q}{\partial \beta}\frac{\partial^2 Y_{n-q}}{\partial \alpha\,\partial \tau}-\frac{\partial Y_q}{\partial \alpha}\frac{\partial^2 Y_{n-q}}{\partial \beta\,\partial \tau}\right),$$

$$R_n^*=-\sum_{q=1}^{n-1}\left(\omega_q\frac{\partial Y_{n-q}^*}{\partial \alpha}+\frac{\partial X_q^*}{\partial \alpha}\frac{\partial^2 X_{n-q}^*}{\partial \tau^2}-\frac{\partial Y_q^*}{\partial \alpha}\frac{\partial^2 Y_{n-q}^*}{\partial \tau^2}\right).$$

Intégrant la seconde équation par rapport à τ sur $(o,\,2\pi)$, on a déjà, pour tout n :

$$2\pi Z_n=-\int_0^{2\pi} Q_n(\alpha,\,\beta,\,\tau)\,d\tau.$$

Première approximation. — Pour $n=1$, on retrouve les résultats de (1). D'abord

$$Z_1=o, \qquad \omega_0=\frac{\nu^2}{NT h(Nh)}$$

(N et ν entiers, provisoirement arbitraires).

Une fois fixés N et ν (d'où ω_0), appelons *valeurs singulières* de h celles (dénombrables) pour lesquelles existeraient d'autres entiers N', ν', tels que $N'\omega_0 Th(N'h)=\nu'^2$. Pour tout h non singulier, on obtient, comme solution générale en $(X_1,\,Y_1)$:

$$X_1=\frac{\partial U}{\partial \beta}+k_1\,\mathrm{ch}(N\beta)\sin N\alpha\cos\nu t; \qquad Y_1=-\frac{\partial U}{\partial \alpha}-k_1\,\mathrm{sh}(N\beta)\cos N\alpha\cos\nu t,$$

où $k_1=\mathrm{Cte}\neq o$; U est une fonction de α et β seuls, de période 2π en α, telle que $U(o,\,\beta)=U(\alpha,\,o)=U(\alpha,\,h)=o$. Par un changement de variables du groupe (G) de ([1]), on peut se ramener au cas $U=o$.

Approximation d'ordre n. — Admettant, pour tout $q < n$,

$$X_q = \sum_{k=0}^{q} \cos k\nu\tau \sum_{m=1}^{q} X_q^{km}(\beta) \sin m\mathrm{N}\alpha; \qquad Y_q = \sum_{k=0}^{q} \cos k\nu\tau \sum_{m=0}^{q} Y_q^{km}(\beta) \cos m\mathrm{N}\alpha,$$

on obtient au rang n une solution de la même forme. On peut encore montrer que c'est la solution générale, aux transformations (G) près. Comme elle admet les périodes $2\pi/\nu$ en τ et $2\pi/\mathrm{N}$ en α, il est nécessaire de faire $\mathrm{N} = \nu = 1$. D'autre part, par un changement sur A, on peut imposer $k_1 = 1$. Finalement, *sauf pour les valeurs singulières de h* [pour lesquelles existent des entiers $\mathrm{N} > 1$ et $\nu > 1$ tels que $\mathrm{N}\omega_0 \,\mathrm{T}h\,(\mathrm{N}h) = \nu^2$] on explicite comme suit la solution générale, aux transformations (G) près.

Au premier ordre :

$$X_1 = \mathrm{ch}\,\beta \sin\alpha \cos\tau; \qquad Y_1 = -\,\mathrm{sh}\,\beta \cos\alpha \cos\tau; \qquad \omega_0 = \frac{1}{\mathrm{T}h(h)}, \qquad \text{avec} \qquad Z_1 = 0.$$

A l'ordre n, *où toutes les sommations envisagées porteront sur* $0 \leqq k \leqq n$ *et* $0 \leqq m \leqq n$, posons (avec $Q_n^{0m} = Q_n^{k0} = R_n^{k0} = 0$) :

$$P_n = \sum P_n^{km}(\beta) \cos m\alpha \cos k\tau; \qquad Q_n = -\sum k Q_n^{km}(\beta) \sin m\alpha \sin k\tau;$$

$$R_n^{\star} = \sum R_n^{km} \sin m\alpha \cos k\tau;$$

$$I_n^{km} = \int_0^{\beta} [P_n^{km}\,\mathrm{sh}(m\beta) + Q_n^{km}\,\mathrm{ch}(m\beta)]\, d\beta; \qquad J_n^{km} = \int_0^{\beta} [P_n^{km}\,\mathrm{ch}(m\beta) + Q_n^{km}\,\mathrm{sh}(m\beta)]\, d\beta.$$

On a d'abord $Z_n = 0$, ce qui assure l'irrotationnalité [conclusion déjà notée par ([1])]. Puis on trouve

$$X_n = \sum X_n^{km}(\beta) \sin m\alpha \cos k\tau; \qquad Y_n = \sum Y_n^{km}(\beta) \cos m\alpha \cos k\tau,$$

avec

$$X_n^{km} = (I_n^{km} + \lambda_n^{km})\,\mathrm{ch}(m\beta) - J_n^{km}\,\mathrm{sh}(m\beta); \qquad Y_n^{km} = -\,(I_n^{km} + \lambda_n^{km})\,\mathrm{sh}\,(m\beta)\, J_n^{km}\,\mathrm{ch}\,(m\beta),$$

où les λ_n^{km} sont les constantes définies (sauf $\lambda_n^{k0} = \lambda_n^{11} = 0$) par

$$\lambda_n^{km} = \frac{R_n^{km} + [m\omega_0\,\mathrm{ch}(mh) - k^2\,\mathrm{sh}(mh)]\, J_n^{km}(h)}{m\omega_0\,\mathrm{sh}(mh) - k^2\,\mathrm{ch}(mh)} - I_n^{km}(h).$$

Enfin, ω_{n-1} est déterminé par $R_n^{11}\,\mathrm{sh}\,(h) + J_n^{11}\,(h) = 0$.

On retrouve ainsi les trois premières approximations, calculées par ([1]); mais, de plus, on explicite l'approximation d'ordre n en fonction de celles d'ordre inférieur. Voici, enfin, quelques précisions supplémentaires :

1° les seuls ω_n non nuls sont ceux d'indice pair;

2° les seuls X_n^{km} et Y_n^{km} non nuls sont ceux où k et m ont la parité de n. A noter que la propriété de parité en k a été signalée en ([2]).

(*) Séance du 8 mai 1961.

([1]) G. Chabert d'Hières, *La Houille Blanche*, n° 2, 1960, p. 153-163.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Grenoble.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Variation du contour de la raie* H_β *de l'hydrogène dans le spectre de* ζ Tauri. Note (*) de Mme **Renée Herman** et M. **Michel Duval**, présentée par M. André Danjon.

Durant la période du 28 septembre 1960 au 9 mars 1961, le contour de la raie H_β a subi des variations importantes. Celle-ci présente une émission large coupée par trois raies d'absorption. L'aspect des absorptions secondaires, rouge et violette, change peu durant cette période alors que l'intensité de l'absorption centrale et le rapport des composantes d'émission varient beaucoup. Jusqu'ici de telles variations n'avaient été signalées que sur un long intervalle de temps.

Au cours de diverses missions effectuées par notre équipe en 1960-1961 à l'Observatoire de Haute-Provence, 15 spectres de ζ *Tauri* (HD 37202; MWC 115) ont été obtenus à la chambre IV du spectrographe Coudé du télescope de 193 cm, tant dans la région spectrale H_α-H_δ (dispersion 12,4 A/mm) que dans la région H_β-3 500 A (dispersion 9,7 A/mm).

Le dépouillement de ces clichés est en cours et nous ne donnerons ici que quelques indications relatives à la structure de la raie H_β. Celle-ci, en effet, a montré des variations importantes au cours des observations comme le montre la figure 1. Or, la littérature n'indique pas, à notre connaissance, de telles variations. En effet, ζ *Tauri* a été reconnue double en 1905 par Adams qui a déterminé une période de 138 jours. En 1931, Miss Losh (1) donne une période de 133 jours et, en 1942, J. A. Hynek et O. Struve (2) adoptent une période de 132,91 jours, confirmée depuis par Miss Underhill (3). Ces auteurs estiment que l'émission à H_α et H_β présente une variation de longue période, sauf Miss Underhill qui suggère la formation de nuages sporadiques. La vitesse radiale de l'émission à H_β est en phase avec celle des raies d'absorption mais serait un peu plus faible d'après Miss Losh. Les divers auteurs sont d'accord pour trouver que, dans l'ensemble, les rapports d'intensité des deux composantes d'émission R/V est voisin de l'unité. Par moments toutefois, un écart assez considérable à cette valeur est constaté mais, J. A. Hynek et O. Struve soulignent que c'est seulement au moment où les raies d'enveloppe sont les plus fortes et où les courbes de vitesse sont déplacées vers le rouge. Miss Losh essaye de relier les variations du rapport R/V aux variations de vitesse du centre de masse et montre que ce rapport est d'autant plus petit que la vitesse du centre de masse est plus grande. Les observations de Mme Hack (4) semblent indiquer, au contraire, que, lorsque R/V est très différent de 1, la vitesse de l'étoile est négative. Malheureusement, on ne sait rien sur la vitesse du centre de masse au moment de ses observations.

Nous avons cherché à voir comment les divers aspects de la raie H_β, reproduits sur la figure 1, se placent sur la courbe de vitesse. Pour cela, nous avons déterminé les vitesses, rapportées au soleil, correspondant aux

raies Fe II (λλ 5 317, 5 276, 5 235, 5 198, 5 169, 5 018 et 4 924). Celles-ci ont une structure tout à fait analogue à celle observée dans le spectre de HD 217 050 ([5]), l'absorption étant toutefois beaucoup moins profonde pour ζ *Tauri.*

Les phases ont été déterminées à partir des éléments de J. A. Hynek et O. Struve. Les vitesses obtenues pour les raies Fe II se placent bien par rapport aux courbes de ces auteurs, comme on peut le voir sur la figure 2. Quant à la courbe de vitesse relative à l'absorption centrale à H_β, elle est en phase avec celle des raies du fer ionisé mais son amplitude est nettement plus grande. Deux clichés donnent des vitesses qui ne se placent pas sur les courbes : l'un, à la phase 82 jours, donne des vitesses trop

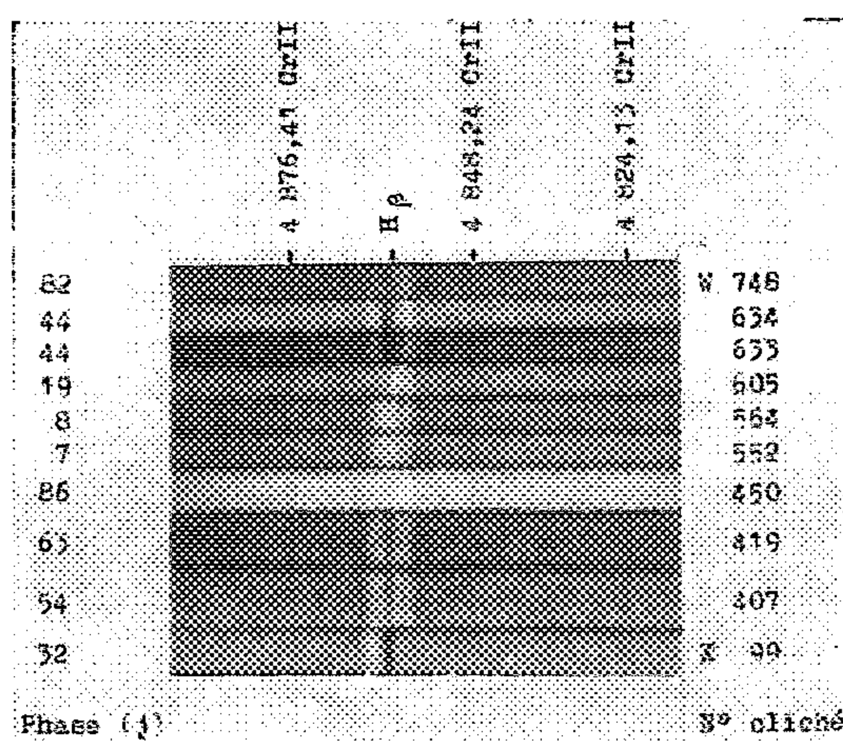


Fig. 1. — Reproduction des raies H_β des différents clichés de ζ *Tauri* étudiés ici. X 99 appartient au cycle 160; W 407, 419 et 450, au cycle 162; W 552 à 748, au cycle 163. Dans cette dernières série, on voit l'évolution très nette de la raie H_β.

grandes, l'autre, à la phase 32 jours, donne des vitesses trop petites. Ce dernier, toutefois, ne correspond pas au même ensemble de cycles. Il est intéressant de noter que les auteurs précédents ont trouvé souvent une perturbation dans la courbe de vitesse vers la phase 80 jours, les vitesses mesurées se trouvant au-dessus de la courbe. J. A. Hynek et O. Struve ont interprété cette perturbation par une rupture de l'équilibre de l'enveloppe provoquée par l'attraction due à la secondaire qui entraînerait des éjections de matière sur la primaire. D'après ces auteurs, on s'attendrait à observer des vitesses négatives aux phases 30-40 jours. Le cliché X 99 semblerait correspondre à ce phénomène. Les résultats précédents ont été obtenus en utilisant les raies d'enveloppe, comme l'ont fait les auteurs précédents. Or, pour les clichés qui donnent des points nettement en dehors des courbes de la figure 2, on a constaté que la vitesse de l'enveloppe est très différente de celle de l'étoile sous-jacente. La différence est de + 20 km/s pour le cliché W 748 et — 57 km/s pour le

cliché X 99. Il en résulte que les vitesses de l'étoile proprement dite se placent assez bien sur les courbes. En outre, l'aspect des raies d'émission, dans ces deux cas particuliers, est assez fortement dissymétrique et l'on constate, sur les enregistrements microphotométriques, que la raie d'absorption centrale est nettement dégradée vers le rouge pour le cliché W 748 et vers le violet pour le cliché X 99. Cet aspect pourrait être dû à un gradient de vitesse dans les couches extérieures.

En dehors de l'absorption centrale dont l'intensité varie dans de larges limites (très renforcée dans la phase 30-40 jours, elle est supprimée dans la phase 7-8 jours), on observe deux absorptions latérales à peu près symétriques, fines et peu profondes. Les courbes de vitesse de ces deux

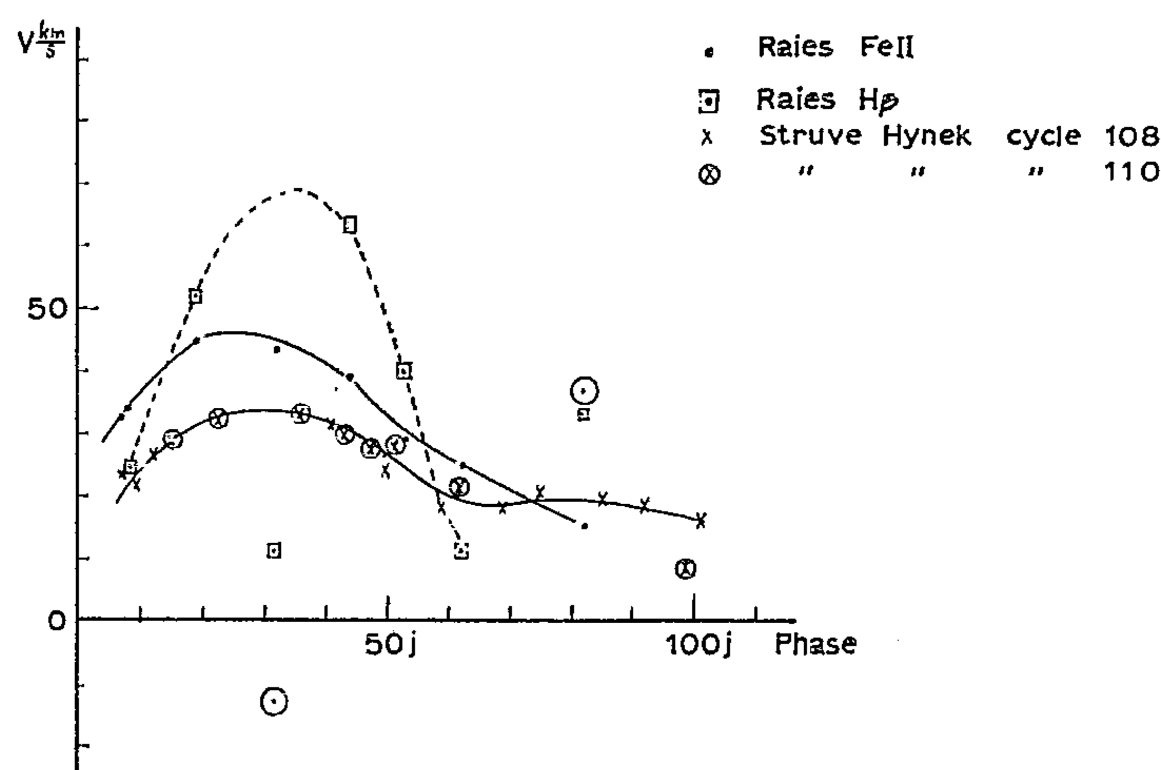


Fig. 2. — Courbes de vitesse des raies d'enveloppe Fe II et des raies d'enveloppe de l'hydrogène comparées aux courbes de vitesse de Hynek et Struve pour les cycles 108 et 110. Les points entourés d'un cercle représentent les mesures qui s'écartent beaucoup de la courbe.

composantes secondaires sont en phase avec celle de l'absorption principale. Ces absorptions secondaires paraissent stables pendant des durées de l'ordre du cycle. Cet ensemble de résultats, bien que très fragmentaires, montre, ce qui n'avait jamais été vu précédemment, des variations importantes de structure au cours d'un cycle. Il reste à savoir si de tels phénomènes se reproduisent ou si, par hasard, l'étoile s'est trouvée dans une période évolutive au cours de nos observations. L'étude détaillée des spectres sera donnée ailleurs.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) H. M. Losh, *Publications of the Observatory of the University of Michigan*, 4, 1932, p. 1.

(2) J. A. Hynek et O. Struve, *Astrophys. J.*, 96, 1942, p. 425.

(3) A. B. Underhill, *Astron. J.*, 57, 1952, p. 168.

(4) M. Hack, *Memorie della Societa Astronomica Italiana*, 28, 1957, p. 71.

(5) R. Herman et M. Duval, *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 958.

ASTROPHYSIQUE. — *Modèle de zone convective stellaire.* Note (*) de M. **Pierre Souffrin**, présentée par M. André Danjon.

On présente un modèle dynamique de zone convective stellaire constitué par une couche polytropique instable limitée par deux zones isothermes stables semi-infinies. On montre que ce choix des limites ne restreint pas la généralité du traitement pour les zones convectives suffisamment épaisses.

1. Dans l'étude des modèles hydrodynamiques de zones convectives, on adopte généralement des conditions aux limites peu réalistes pour des atmosphères stellaires : surfaces rigides ou surfaces libres. Ces conditions aux limites jouent pourtant un rôle important dans l'apparition de l'instabilité (1) et dans le degré d'instabilité des modes qui se développent (2), (3).

2. Dans cet esprit, on a étudié des modèles constitués par trois zones superposées : on suppose qu'à l'équilibre les zones supérieure et inférieure sont isothermes, stables et semi-infinies et que la zone intermédiaire est polytropique, toutes les grandeurs physiques étant continues aux interfaces. Avec les notations de la Note (3) les équations du mouvement s'écrivent

$$(1)\qquad \begin{cases} u' - v' = \dfrac{k^2 g}{n^2} v - \dfrac{n^2}{g} u, \\ u' = u \dfrac{\rho'}{\rho}\left(1 - \dfrac{\Gamma}{\gamma}\right) + v\left(\dfrac{k^2 g}{n^2} + \dfrac{\Gamma}{\gamma}\dfrac{\rho'}{\rho}\right), \\ \rho \underline{v}_{\perp} = \dfrac{g}{n^2} \underline{\nabla} v. \end{cases}$$

Rappelons qu'on a écrit les perturbations sous la forme

$$X(x, y, z) = X(z) f(x, y) e^{nt}, \qquad \text{où} \quad \underline{\nabla}_{\perp}^2 f = -k^2 f$$

et qu'on pose

$$u = \rho v_z, \qquad v = -\frac{n}{g} \delta p.$$

$2\pi/k$ est la longueur d'onde horizontale de la perturbation. L'axe Oz est orienté vers le bas.

Dans la suite, on désigne par Γ l'indice polytropique de la zone instable, et par z_1 et z_2 les ordonnées des interfaces supérieure et inférieure, enfin par γ_1, γ et γ_2 les compressibilités adiabatiques dans les trois zones.

Avec un choix convenable de l'origine on a alors :

dans la zone polytropique

$$(2)\qquad \frac{\rho'}{\rho} = \frac{1}{\Gamma - 1}\frac{1}{z};$$

dans les zones isothermes

$$(3)_j\qquad \left(\frac{\rho'}{\rho}\right)_j = \frac{\Gamma}{\Gamma - 1}\frac{1}{z_j} \qquad (j = 1, 2).$$

Les systèmes (1), $(3)_j$ ont pour solutions :

(4) $$u,\ v = A_j\, e^{r_j^+ kz} + B_j\, e^{r_j^- kz},$$

où r_j^+ et r_j^- sont les solutions respectivement positives et négatives de l'équation déterminante

(5) $$D(r, kz_j) \equiv r^2 - \frac{\Gamma}{\Gamma - 1}\frac{r}{kz_j} - 1 - \frac{\Gamma}{\gamma_j(\Gamma - 1)}\frac{1}{kz_j}\left(\frac{n^2}{kg} + (\gamma_j - 1)\frac{kg}{n^2}\right) = 0.$$

Les conditions aux limites sont pour u et v :

(6) $$B_1 = A_2 = 0,$$

qu'on peut écrire

$(7)_j$ $$\left(\frac{u}{v}\right)_{z_j} = \frac{r_j^{\pm} - \frac{\Gamma}{\Gamma - 1}\frac{1}{kz_j}\left(1 - \frac{1}{\gamma_j}\right)}{\frac{1}{\gamma_j}\frac{\Gamma}{\Gamma - 1}\frac{1}{kz_j} + \frac{kg}{n^2}} \qquad (j = 1, 2),$$

le double signe signifiant + pour $j = 1$ et — pour $j = 2$.

La profondeur géométrique $z_0 = z_2 - z_1$ de la zone instable et la longueur d'onde horizontale $2\pi/k$ de la perturbation étant fixées, le système (1), (2), $(7)_1$, $(7)_2$ définit un problème de valeurs propres en n^2, dépendant d'un paramètre $\alpha = z_1/z_0$. α^{-1} est la profondeur relative de la zone convective : si H est l'échelle de hauteur de la zone supérieure, on a $\alpha = [\Gamma/(\Gamma - 1)]\,(H/z_0)$. Pour $\alpha \gg 1$, le problème peut se traiter dans l'approximation de Boussinesq [4], [5].

Nous nous intéressons donc essentiellement aux cas $\alpha \leqq 1$. Dans ces conditions, la plus petite des longueurs caractéristiques de la structure de la zone convective est précisément $(p'/p)^{-1}_{z=z_1} = H$. Le flux de matière dans la zone supérieure décroît comme $e^{z/L}$ où $L = 1/kr_1^+$.

Il convient d'examiner dans quelle mesure les zones inférieure et supérieure adoptées particularisent le problème.

L'inégalité

(8) $$D\left(\frac{1}{kH}, kz_1\right) < 0$$

montre que $H \geqq L$, c'est-à-dire que l'amplitude des mouvements décroît dans la zone supérieure au moins aussi vite que les grandeurs caractéristiques de l'équilibre. Plus précisément L tend vers zéro pour les perturbations de petite longueur d'onde horizontale et vers H pour les perturbations en phases sur des domaines de l'ordre de la surface de l'étoile. Pour des zones convectives très profondes (pratiquement $\alpha < 0{,}5$) on a trouvé que $L \simeq H/10$ pour les perturbations caractérisées par $2\pi/k \simeq 2H$. (Ce sont celles qui se développent le plus rapidement.)

L'extension du mouvement est donc faible hors de la zone instable et le choix de zones supérieure et inférieure isothermes ne restreint pas la généralité du traitement. Ce résultat est à rapprocher de celui trouvé

par Böhm et Richter sur l'extension des mouvements dans la partie faiblement instable de leurs modèles ([2]). Il n'en demeure pas moins que les courants dans la zone supérieure peuvent jouer un rôle important dans la formation des raies, si l'interface supérieure est suffisamment superficielle.

(*) Séance du 3 mai 1961.
(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) A. Pellew et R. V. Southwell, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 176, 1940, p. 312.
([2]) K. H. Böhm et E. Richter, *Z. Astroph.*, 50, 1960, p. 79.
([3]) P. Souffrin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2073.
([4]) E. A. Spiegel et G. Veronis, *Ap. J.*, 131, 1960, p. 442.
([5]) Gribov et Gurevitch, *J. E. T. P.*, 1957, p. 720.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur le rapport des intensités des raies verte et rouge coronales.* Note (*) de Mme **Charlotte Pecker** et M. **Richard Nelson Thomas**, transmise par M. André Danjon.

Nous avons montré dans une précédente Note [1] que le processus le plus important pour l'excitation de la raie coronale rouge $[3s^2\,3p^5\,({}^2P^0_{1/2} - {}^2P^0_{3/2}),\ \text{Fe X}]$ était non pas le processus direct ${}^2P^0_{3/2} \rightarrow {}^2P^0_{1/2}$, mais un processus faisant intervenir le niveau $3s\,3p^6\,{}^2S_{1/2}$, la probabilité de transition spontanée $3s\,3p^6\,{}^2S_{1/2} \rightarrow 3s^2\,3p^5\,{}^2P^0_{1/2}$ étant très grande. Dans cette Note nous n'avions considéré l'importance de ce troisième niveau que pour Fe X, mettant cependant en évidence le fait que des configurations électroniques différentes pour Fe X et Fe XIV, devaient entraîner des changements dans les populations des niveaux responsables des deux raies rouge et verte, et par suite, changer le rapport d'intensité des deux raies. Cette conclusion était basée sur la résolution des équations de l'équilibre statistique relatives aux trois niveaux de Fe X. On supposait que le champ de rayonnement était uniquement le champ photosphérique à $T = 6\,000^o$, ce qui contenait l'hypothèse implicite que la profondeur optique au centre des trois raies considérées était très faible. Cette hypothèse était sûrement vraie pour la transition interdite ${}^2P^0_{1/2} \rightarrow {}^2P^0_{3/2}$, mais un calcul approché nous a montré qu'elle était inexacte dans les deux raies intenses $3p^6\,{}^2S \rightarrow 3p^5\,{}^2P^0_{3/2}$ (raie de résonance) et $3p^6\,{}^2S \rightarrow 3p^5\,{}^2P^0_{1/2}$. Nous avons repris alors le même problème en ne négligeant plus le transfert du rayonnement dans ces deux raies.

Le résultat a été ensuite appliqué à l'étude du rapport des intensités des raies verte et rouge, rapport dont la valeur fournit ce qu'on nomme usuellement la « température d'ionisation » de la couronne.

A. Nous avons résolu simultanément les équations de l'équilibre statistique et celles du transfert du rayonnement dans le cas où nous avons seulement deux niveaux, le fondamental $3p^5\,{}^2P^0_{3/2}$ et le premier niveau $3p^6\,{}^2S_{1/2}$ dont le potentiel d'excitation est de 29 V.

Si C_{21} est le taux de désexcitation par collisions électroniques, A_{21} la probabilité de transition spontanée, nous avons posé

$$\varepsilon = \frac{C_{21}\left(1 - e^{-\frac{\chi_{12}}{kT}}\right)}{A_{21}}.$$

La fonction source dans la raie sera de la forme

$$S_\nu \sim \frac{\omega_1}{\omega_2}\,\frac{2h\nu^3}{c^2}\,\frac{N_2}{N_1}.$$

Si τ_1 est la profondeur optique maximale de la région émettante mesurée au centre de la raie, l'application de la méthode proposée par Thomas et Zirker [2] pour le transfert du rayonnement à travers une atmosphère

de profondeur optique finie conduit à une fonction source S_ν de la forme

$$S_\nu = (1 + \tau_1)\,\varepsilon B_\nu(T_e),$$

alors que dans une atmosphère optiquement mince $S_\nu = \varepsilon B_\nu(T_e)$. L'effet de l'existence d'une profondeur optique τ_1 revient à multiplier le rapport N_2/N_1 par $(1 + \tau_1)$, soit pratiquement augmenter la population du niveau ${}^2S_{1/2}$ par ce même facteur.

L'intensité I_ν sera

$$I_\nu = \int_0^{\tau_\nu} S_\nu e^{-\tau_\nu} d\tau_\nu = (1 + \tau_1)\,\varepsilon B_\nu(T_e)\,(1 - e^{-\tau_\nu}),$$

l'intensité totale observée

$$I = (1 + \tau_1)\,\varepsilon B_\nu(T_e) \int_0^{\infty} (1 - e^{-\tau_\nu})\, d\nu.$$

Le niveau $3p^5\ {}^2P^0_{1/2}$ peuplé par cascades radiatives à partir de $3p^6\ {}^2S_{1/2}$ aura sa population augmentée par ce même facteur $(1 + \tau_1)$. Il importe donc d'évaluer τ_1. En supposant un coefficient d'absorption purement Doppler et en supposant la couronne homogène, on peut mettre τ_1 sous la forme simplifiée

$$\tau_1 = \frac{\pi e^2}{mc} f \frac{1}{\sqrt{\pi}\,\Delta\nu_D} N_1 H,$$

soit

$$\tau_{1\,\mathrm{Fe\,X}}\left(f = \frac{2}{3}\right) = 2.10^{-11} N_1 H T^{-\frac{1}{2}} \qquad (N_e = 5.10^8).$$

Il est difficile d'évaluer N_1 et H. Pour une couronne moyenne utilisant les résultats de Shklovsky nous avons déduit $N_1 = 5.10^3$ ($N_{Fe} = 5.10^{-5}$ Ne). Nous avons pris pour H la moitié du rayon solaire, ce qui semble raisonnable en première approximation pour $T = 10^6$, $\tau_1 = 3{,}5/2$, ce qui n'est pas une profondeur optique négligeable.

La population du niveau responsable de la raie rouge sera donc augmentée par un facteur 4,5 par rapport à nos précédentes estimations; cette valeur de τ_1 étant à la fois fonction de la température (ionisation Fe X et valeur de $\Delta\nu_D$), de la densité électronique (abondance N_{Fe}) et de la géométrie du système émettant la raie rouge.

B. Si on limite la configuration électronique des deux ions Fe XIV et Fe X au doublet fondamental, du rapport des intensités des raies verte et rouge, on peut déduire une température « d'ionisation » en se servant des tables de Shklovsky ou de Elwert. En effet, d'après Waldmeier [3],

$$\frac{I_{\mathrm{vert}}}{I_{\mathrm{rouge}}} = 2{,}40.10^{-\frac{1990}{T}} \frac{N_{\mathrm{Fe\,XIV}}}{N_{\mathrm{Fe\,X}}} \simeq 2{,}40 \frac{N_{\mathrm{Fe\,XIV}}}{N_{\mathrm{Fe\,X}}},$$

Ce rapport est pratiquement indépendant des conditions d'excitation des deux raies coronales (collisions, rayonnement) tant qu'on se limite au doublet fondamental. Si l'on introduit un troisième niveau : $3p^6\ {}^2S$ pour

Fe X, l'ensemble $3s\,3p^2$ (^2D, ^2S, ^2P) pour Fe XIV, aux différences de configurations électroniques se superpose l'effet beaucoup plus important du transfert du rayonnement, effet que nous considérons comme seul agissant dans la suite. Nous aurons approximativement

$$\frac{I_{\text{vert}}}{I_{\text{rouge}}} \simeq 2,40\,\frac{N_{\text{Fe XIV}}(1+\tau_1)_{\text{Fe XIV}}}{N_{\text{Fe X}}(1+\tau_1)_{\text{Fe X}}}.$$

Le rapport $N_{\text{Fe XIV}}/N_{\text{Fe X}}$ variant très rapidement avec la température [4] (de 9.10^{-4} à 590 pour T variant de 600 000 à 1 200 000°) il s'ensuivra que les variations du rapport $(1+\tau_1)_{\text{Fe XIV}}/(1+\tau_1)_{\text{Fe X}}$ seront également considérables lorsque la température variera, puisqu'on passera, aux limites, d'une région où il y a peu de Fe XIV, à une région où il est prépondérant.

C. Il semble donc que pour expliquer les variations observées du rapport des raies verte et rouge coronale, une faible variation de température suffise, cette variation étant considérablement amplifiée par la présence d'un champ de rayonnement dans les raies permises ultraviolettes. Il devient alors très difficile de parler de « température d'ionisation » de la couronne étant donné la façon dont la température, la densité électronique, la géométrie de la région émettrice interviennent pour modifier ce rapport $I_{\text{vert}}/I_{\text{rouge}}$. Cette « température d'ionisation » ne peut correspondre à la température électronique de la couronne.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) Ch. Pecker, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1862.

(2) R. N. Thomas et J. Zirker, *Ap. J.* (sous presse).

(3) M. Waldmeier, *Z. Ap.*, 30, 1952, p. 137.

(4) I. Shklovsky, *Solnechnaya Korona* (Moskva).

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Propagateurs sur un espace quotient.* Note (*) de **Edmond Combet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Sur un espace quotient $V_n = V_{n+1}/G$ on cherche les identités vérifiées par les doubles tenseurs distributions induits par les propagateurs $G^{(0)}$, $G^{(1)}$, $K^{(2)}$ définis sur une variété riemannienne par A. Lichnérowicz.

1. V_n et V_{n+1} sont des variétés riemanniennes de type hyperbolique normal; G est un groupe d'isométries globales de V_{n+1} à vecteur infinitésimal $\vec{\xi} \neq 0$, à trajectoires orientées dans l'espace et homéomorphes au tore T^1. On suppose qu'à un homéomorphisme différentiable près, $V_{n+1} = V_n \times T^1$.

$\mathcal{D}'^{(r)}_{n+1}$ (resp. $\mathcal{D}'^{(r)}_{n}$) est l'espace des r-tenseurs distributions sur V_{n+1} (resp. sur V_n) et à valeurs dans un espace d'opérateurs [*voir* ([1])].

A l'aide d'une décomposition des champs de vecteurs sur V_{n+1} en parties respectivement collinéaire et orthogonale à $\vec{\xi}$ on peut projeter un élément de $\mathcal{D}'^{(r)}_{n+1}$ *invariant par* G suivant des éléments de $\mathcal{D}'^{(s)}_{n}$ avec $0 \leq s \leq r$ et procéder de même avec un (r, r') double tenseur distribution $\Phi \in \mathcal{D}'^{(r,r')}_{n+1,n+1}$ invariant par G et lui faire correspondre des éléments de $\mathcal{D}'^{(s,s')}_{n,n}$ avec $0 \leq s \leq r$ et $0 \leq s' \leq r'$.

2. L étant l'un des opérateurs ∇, δ ou Δ (laplacien généralisé) sur V_{n+1}, $\overset{*}{L}$ l'opérateur analogue sur V_n, nous comparons les tenseurs induits par $L\Phi$ et $\Phi \in D'^{(r)}_{n+1}$ pour $r = 0, 1, 2$ dans le cas où les trajectoires de G sont des géodésiques de longueur 1 puisqu'alors

$$\int_{V_{n+1}} f = \int_{V_n} f$$

pour toute fonction f scalairement sommable sur V_n.

Les calculs sont explicités en repères orthonormés adaptés à G à l'aide des formules de correspondance $V_{n+1} \to V_n$ données dans ([2]) en théorie de Kaluza-Klein. On pose $H_{\lambda\mu} = \partial_\mu \xi_\lambda - \partial_\lambda \xi_\mu$ ($\lambda, \mu = 0, 1, 2, \ldots, n$) et l'on désigne par H_{ij} ($i, j = 1, 2, \ldots, n$) le tenseur intrinsèquement induit par $H_{\lambda\mu}$.

a. $\Phi \in \mathcal{D}'^{(0)}_{n+1}$ induit $\overline{\Phi} \in \mathcal{D}'^{(0)}_{n}$ avec $\Delta\Phi = \overset{*}{\Delta}\overline{\Phi}$.

b. $\Phi \in \mathcal{D}'^{(1)}_{n+1}$ induit $\overline{\Sigma} \in \mathcal{D}'^{(0)}_{n}$ et $\overline{\Phi} \in \mathcal{D}'^{(1)}_{n}$ avec $\overline{\Sigma} = \Phi_0$ et $\overline{\Phi}_i = \Phi_i$. On a

$$(1)\quad \begin{cases} \delta\Phi = \overset{*}{\delta}\overline{\Phi}; \qquad \Delta\Phi_i = \overset{*}{\Delta}\overline{\Phi}_i + \overset{*}{\nabla}{}^j(H_{ij}\overline{\Sigma}); \\ \Delta\Phi_0 = \left(\overset{*}{\Delta} - \frac{1}{2} H_{rs}H^{rs}\right)\overline{\Sigma} - H_{ik}\left(\overset{*}{\nabla}{}^i \overline{\Phi}{}^k\right). \end{cases}$$

c. $\Phi \in \mathcal{D}'^{(2)}_{n+1}$ induit $\overline{\Sigma} \in \mathcal{D}'^{(0)}_{n}$, $\overline{\Psi} \in \mathcal{D}'^{(1)}_{n}$ et $\overline{\Phi} \in \mathcal{D}'^{(2)}_{n}$ avec $\overline{\Sigma} = \Phi_{00}$;

$\overline{\Psi}_i = \Phi_{i0}$ et $\overline{\Phi}_{ij} = \Phi_{ij}$ en supposant Φ *symétrique* on a

$$(2)\quad \begin{cases} \nabla^\rho \Phi_{\rho 0} = \overset{*}{\nabla}{}^i \overline{\Psi}_i; \qquad \nabla^\rho \Phi_{\rho i} = \overset{*}{\nabla}{}^r \overline{\Phi}_{ri} - H_i{}^r \overline{\Psi}_r; \\ \Delta\Phi_{00} = \overset{*}{\Delta}\overline{\Sigma} - H_{rs}H^{rs}\overline{\Sigma} - 2H_{ir}\overset{*}{\nabla}{}^i \overline{\Psi}{}^r - H_{ir}H_k{}^r \overline{\Phi}{}^{ik}; \\ \Delta\Phi_{i0} = \overset{*}{\Delta}\overline{\Psi}_i - \frac{1}{2}H_{rs}H^{rs}\overline{\Psi}_i + H_{ij}H^j{}_r\overline{\Psi}{}^r + \overset{*}{\nabla}{}^j(H_{ij}\overline{\Sigma}) - H_{js}\overset{*}{\nabla}{}^j\Phi_i{}^s + (\overset{*}{\nabla}_k H_{ij})\overline{\Phi}{}^{jk}; \\ \Delta\Phi_{ij} = \overset{*}{\Delta}\overline{\Phi}_{ij} - H_{ir}H_{js}\overline{\Phi}{}^{rs} - H_{ir}H_j{}^r\overline{\Sigma} + \overset{*}{\nabla}{}^k(H_{ik}\overline{\Psi}_j + H_{jk}\overline{\Psi}_i) + (\overset{*}{\nabla}_i H_{jk} + \overset{*}{\nabla}_j H_{ik})\overline{\Psi}{}^k. \end{cases}$$

Ces formules s'appliquent aux propagateurs $G^{(0)}$, $G^{(1)}$ et $K^{(2)}$ relatifs à $\Delta + c$ sur V_{n+1} et définis dans ([1]). Leurs propriétés de support se conservent par projection sur V_n.

a'. $G^{(0)} \in \mathcal{D}'^{(0,0)}_{n+1,n+1}$ induit le propagateur $\overline{G}{}^{(0)} \in \mathcal{D}'^{(0,0)}_{n,n}$ relatif à $\overset{*}{\Delta} + c$.

b'. $G^{(1)} \in \mathcal{D}'^{(1,1)}_{n+1,n+1}$ induit $\overline{G}{}^{(1)} \in \mathcal{D}'^{(1,1)}_{n,n}$, $\overline{\Psi}{}^{(1)} \in \mathcal{D}'^{(1,0)}_{n,n}$ et $\overline{\Sigma}{}^{(1)} \in \mathcal{D}'^{(0,0)}_{n,n}$ avec $\overline{G}{}^{(1)}_{i,j'} = G^{(1)}_{i,j'}$, $\overline{\Psi}{}^{(1)}_i = G^{(1)}_{i,0'}$, $\overline{\Sigma}{}^{(1)} = G^{(1)}_{0,0'}$ et qui vérifient par couples, en plus des formules (1), celles qu'on déduit de $\nabla_\alpha G^{(0)} = -\nabla^{\lambda'} G^{(1)}_{\alpha,\lambda'}$ [*voir* ([1])], c'est-à-dire

$$(3)\qquad \overset{*}{\nabla}{}^i \overline{\Psi}{}^{(1)}_i = 0, \qquad \overset{*}{\nabla}_i \overline{G}{}^{(0)} = -\overset{*}{\nabla}{}^{j'} \overline{G}{}^{(1)}_{i,j'}.$$

c'. $K^{(2)} \in \mathcal{D}'^{(2,2)}_{n+1,n+1}$ induit $\overline{K}{}^{(2)} \in \mathcal{D}'^{(2,2)}_{n,n}$, $\overline{\Phi}{}^{(2)} \in \mathcal{D}'^{(2,1)}_{n,n}$, $\overline{\Sigma}{}^{(2)} \in \mathcal{D}'^{(0,0)}_{n,n}$, $\overline{\Theta}{}^{(2)} \in \mathcal{D}'^{(2,0)}_{n,n}$, $\overline{\Psi}{}^{(2)} \in \mathcal{D}'^{(1,1)}_{n,n}$ et $\overline{\Pi}{}^{(2)} \in \mathcal{D}'^{(1,0)}_{n,n}$ qui vérifient (2) par triplets et les formules qu'on déduit de $K^{(2)\alpha}{}_{\alpha,\lambda'\mu'} = 2\gamma_{\lambda'\mu'}G^{(0)}$ et $\nabla^\alpha K^{(2)}_{\alpha\beta,\lambda'\mu'} = -\nabla_{\lambda'}G^{(1)}_{\beta,\mu'} - \nabla_{\mu'}G^{(1)}_{\beta,\lambda'}$, c'est-à-dire

$$(4)\quad \begin{cases} \overline{K}{}^{(2)i}{}_{i,l'm'} - \overline{\Theta}{}^{(2)}_{l'm'} = 2g_{l'm'}\overline{G}{}^{(0)}; \qquad \overline{\Phi}{}^{(2)i}{}_{i,l'} - \overline{\Pi}{}^{(2)}_{l'} = 0; \\ \overline{\Theta}{}^{(2)i}{}_i - \overline{\Sigma}{}^{(2)} = -2\overline{G}{}^{(0)}; \qquad \overset{*}{\nabla}{}^i \overline{\Pi}{}^{(2)}_i = 0; \\ \overset{*}{\nabla}{}^i \overline{K}{}^{(2)}_{ij,l'm'} - H_j{}^r \overline{\Phi}{}^{(2)}_{r,l'm'} = -\overset{*}{\nabla}_{l'}\overline{G}{}^{(1)}_{j,m'} - \overset{*}{\nabla}_{m'} - \overline{G}{}^{(1)}_{j,l'}; \\ \overset{*}{\nabla}{}^i \overline{\Phi}{}^{(2)}_{i,l'm'} = -\overset{*}{\nabla}_{l'}\overline{\Psi}{}^{(1)}_{m'} - \overset{*}{\nabla}_{m'}\overline{\Psi}{}^{(1)}_{l'}; \\ \overset{*}{\nabla}{}^i \overline{\Phi}{}^{(2)}_{ij,l'} - H_j{}^r \overline{\Psi}{}^{(2)}_{r,l'} = -\overset{*}{\nabla}_{l'}\overline{\Psi}{}^{(1)}_j - H_{l'k'}\overline{G}{}^{(1)k'}_j; \\ \overset{*}{\nabla}{}^i \overline{\Psi}{}^{(2)}_{i,l'} = -\overset{*}{\nabla}_{l'}\overline{\Sigma}{}^{(1)} - H_{l'k'}\overline{\Psi}{}^{(1)k'} \quad \text{et} \quad \overset{*}{\nabla}{}^i \overline{\Theta}{}^{(2)}_{ij} - H_j{}^r \Pi^{(2)}_r = 0. \end{cases}$$

3. *Application.* — Sur V_n ($n = 4$) le graviton et le photon sont décrits respectivement par h symétrique $\in \mathcal{D}'^{(2)}_n$ et $\varphi \in \mathcal{D}'^{(1)}_n$ avec les équations séparées

$$\overset{*}{\Delta}h = \varepsilon^2 h, \qquad \overset{*}{\nabla}{}^i h_{ij} = \frac{1}{2}\overset{*}{\nabla}_j h^i{}_i \qquad \text{et} \qquad \overset{*}{\Delta}\varphi = \varepsilon^2\varphi, \qquad \overset{*}{\delta}\varphi = 0.$$

En considérant que $V_n = V_{n+1}/G$ avec $H_{ij} = 0$ est un espace d'Einstein vrai $(\overset{*}{R}_{ij} = 0)$ on peut écrire le crochet de h et φ en termes de propagateurs :

$$[h_{ij}(x), \varphi_{l'}(x')] = \frac{\hbar}{i}\left(\overline{\Phi}{}^{(2)}_{ij,l'} - \frac{1}{\varepsilon^2}\overset{*}{\nabla}_{l'}\left(\overset{*}{\nabla}_i \overline{\Psi}{}^{(1)}_j + \overset{*}{\nabla}_j \overline{\Psi}{}^{(1)}_i\right) - \frac{1}{\varepsilon^2}\overset{*}{\nabla}_i\overset{*}{\nabla}_j \overline{\Pi}{}^{(2)}_{l'}\right).$$

(*) Séance du 8 mai 1961.

([1]) A. Lichnérowicz, *Propagateurs. Quantification du champ. Séminaire de Mécanique analytique*, Paris, exposé n° 4, février 1960.

([2]) A. Lichnérowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

RELATIVITÉ. — *Le problème des deux corps en théorie unitaire de Jordan-Thiry.* Note (*) de M. **Pierre Pigeaud**, présentée par M. Henri Villat.

On montre qu'il est possible de déterminer un tenseur énergétique pentadimensionnel tel qu'en théorie de Jordan-Thiry on puisse rendre compte, en accord avec les résultats relativistes, du mouvement de deux corps non chargés vérifiant les hypothèses de la Mécanique céleste. On généralise ainsi à la théorie unitaire la validité du principe d'effacement; la correction de l'avance du périhélie se trouve précisée par la contribution des termes de pression.

Nous nous proposons de préciser le tenseur énergétique envisagé dans notre Note précèdente [1] de façon à satisfaire aux conditions de raccordement résultant de la présence de deux distributions matérielles. Il est naturel d'envisager un tenseur généralisant formellement dans V_5 le tenseur normal du schéma fluide quelconque relativiste [2] : soit s_λ les valeurs propres de la matrice $\theta_{\alpha\beta}$ par rapport à la matrice $\gamma_{\alpha\beta}$ définissant la métrique naturelle de la variété V_5, $V^{(\lambda)}$ les vecteurs propres correspondants, il vient

$$(1)\qquad \begin{cases} \gamma_{\alpha\beta} = V_\alpha^{(4)} V_\beta^{(4)} - \sum_u V_\alpha^{(u)} V_\beta^{(u)} \\ \theta_{\alpha\beta} = s_4 V_\alpha^{(4)} V_\beta^{(4)} - \sum_u s_u V_\alpha^{(u)} V_\beta^{(u)} \end{cases} \qquad (u = 0, 1, 2, 3)$$

$V^{(4)} = v$ engendre les lignes de courant pentadimensionnelles; posons $s_u = -k' + l_u < 0$, il en résulte l'expression du tenseur énergétique

$$(2)\qquad \theta_{\alpha\beta} = \chi_0 \rho \xi v_\alpha v_\beta - k' \gamma_{\alpha\beta} - \pi_{\beta\alpha} \qquad \text{avec} \quad \pi_{\alpha\beta} = \sum_u l_u V_\alpha^{(u)} V_\beta^{(u)}, \qquad r = s_4 + k'.$$

Nous devons retrouver comme cas limite le problème de Schwarzschild; l'un des corps devenant infiniment petit le potentiel U′ dû à ce corps tend vers zéro; le scalaire k' (défini à une constante près) doit tendre vers k; les scalaires l_u tendent vers zéro rétablissant la symétrie.

Nous prendrons

$$k' = \int_{\xi[U_0'']}^{\xi[U'+U'']} \frac{\chi_0 \rho}{2} \, d\xi$$

sur la surface du corps considéré (supposé à symétrie sphérique) U_0'' étant la valeur constante du potentiel intérieur dû à ce même corps.

Pour être en accord avec la Relativité nous devrons montrer qu'il est possible de déterminer les scalaires l_u tels que :

1° les conditions de raccordement puissent être vérifiées;

2° les équations de mouvement, et par suite le calcul du potentiel conforme g_{44}^*, ne soient pas modifiés en seconde approximation par la contribution du tenseur correctif.

1. Les hypersurfaces séparant dans V_5 les distributions énergétiques et les domaines vides étant définies localement par $x^{4'} = 0$, les conditions de raccordement exigent [que ces hypersurfaces étant engendrées par les lignes de courant du champ intérieur ($\rho^{4'} = 0$)] cinq relations jouant le rôle de conditions aux limites dans la détermination des scalaires l_u, soient vérifiées sur ces hypersurfaces; c'est-à-dire

$$\pi_{0'}^{4'} = \pi_{1'}^{4'} = \pi_{2'}^{4'} = \pi_{3'}^{4'} = 0, \qquad k' + \pi_{4'}^{4'} = 0. \tag{3}$$

2. Exprimons que le tenseur énergétique (2) est conservatif : la variété V_5 étant munie de sa métrique conforme, il vient

$$\rho^{\star\alpha} D_\alpha^\star \rho_\beta^\star = (\gamma_\beta^{\star\alpha} \rho^{\star\alpha} \rho_\beta^\star) \frac{\Omega_\alpha}{\chi_0 \rho_\xi^\xi}, \qquad \Omega_\alpha = D_\sigma \left(\sum_u l_u V^{(u)\sigma} V_\alpha^{(u)} \right). \tag{4}$$

Calculons les composantes du vecteur Ω dans le repère principal : le schéma n'étant pas chargé le vecteur propre d'indice 0 est en chaque point tangent à la trajectoire d'isométrie, le repère est adapté à la cylindricité. Ω_0 est identiquement nul dans ce repère, nous obtenons

$$\left\{ \begin{aligned} \Omega_4 &= -\sum_u l_u \gamma_{4uu} \\ \Omega_A &= -\partial_A l_A + l_A \left(\sum_u \gamma_{Auu} - \gamma_{A44} \right) - \sum_u l_u \gamma_{Auu} \end{aligned} \right. \quad \text{(sans sommation sur A).} \tag{5}$$

On évalue aisément les coefficients de rotation utiles, soit

$$\left\{ \begin{aligned} &\gamma_{Auu} = \frac{2}{3c^2} \partial_A U + o\left(\frac{1}{c^4}\right); \qquad \gamma_{4uu} = \frac{2}{3c^3} \partial_4 U + o\left(\frac{1}{c^5}\right); \\ &\gamma_{A44} = -\frac{4}{3c^2} \partial_A U + o\left(\frac{1}{c^4}\right). \end{aligned} \right. \tag{6}$$

Les scalaires l_u étant *a priori* de l'ordre de k' (d'ordre $1/c^4$) :

$$\left\{ \begin{aligned} \Omega_4 &= -(l_0 + l_1 + l_2 + l_3) \frac{2}{3c^3} \partial_4 U + o\left(\frac{1}{c^9}\right) \\ \Omega_A &= -\partial_A l_A + l_A \frac{4}{c^2} \partial_A U + o\left(\frac{1}{c^8}\right) \end{aligned} \right. \quad \text{(sans sommation sur A).} \tag{7}$$

Annulons les parties principales; le second membre de (4) pourra être négligé dans les équations du mouvement en seconde approximation; nous obtenons ainsi une relation finie et trois relations intégrables

$$l_0 + l_1 + l_2 + l_3 = 0, \qquad l_A = \alpha_A \left[1 + \frac{4U}{c^2} + o\left(\frac{1}{c^4}\right) \right], \tag{8}$$

α^A étant une fonction indépendante de la variable x_A. Ces fonctions, soumises aux seules conditions $l_A < k'$, pourront être choisies de façon à satisfaire aux conditions de raccordement (1°).

On peut voir qu'il faut choisir $l^0 = 0$ (ce qui est naturel le schéma n'étant pas chargé) pour que le tenseur correctif $\pi_{\alpha\beta}$ n'influe pas sur le calcul du potentiel.

Nous avons ainsi montré qu'il est possible, dans le cadre de la théorie de Jordan-Thiry, de définir un tenseur énergétique pentadimensionnel de la forme

$$\theta_{\alpha\beta} = \chi_0 \rho \xi v_\alpha v_\beta - \left(\int_{\xi(U''_0)}^{\xi(U'+U'')} \frac{\chi_0 \rho}{2} d\xi \right) \gamma_{\alpha\beta} - \sum_{\Lambda} l_\Lambda V_\alpha^{(\Lambda)} V_\beta^{(\Lambda)}.$$

Le terme correctif, sans influence sur les équations du mouvement en seconde approximation, est simplement destiné à décrire le raccordement des champs intérieurs et extérieur; sa présence différencie la quadrique des pressions d'une simple sphère.

Les trajectoires quadridimensionnelles sont donc en seconde approximation géodésiques de la métrique conforme de Mme Hennequin; la contribution de la pression isotrope définie par k' constitue la seule correction (schéma non chargé en théorie unitaire) à apporter aux calculs des potentiels et, par suite, à celui des équations du mouvement.

Compte tenu du terme relatif à la pression, ce qui revient simplement à modifier un coefficient, indiquons les résultats auxquels nous conduisent des calculs analogues à ceux effectués par Levi-Civita [3] :

— le principe d'effacement reste valable : l'artifice consistant à modifier légèrement les masses des corps en présence (modification d'ordre $1/c^2$) permet de mettre en évidence le fait que la trajectoire d'un corps ne dépend pas, à l'approximation considérée, du champ créé par ce même corps ainsi que de la pression y régnant. Cette propriété traduit en théorie unitaire la validité approchée du principe de réaction;

— l'évaluation plus précise du déplacement du périhélie est

$$(9) \qquad \sigma = \sigma_E \left[1 + \frac{5}{9} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right].$$

M_1 et M_2 étant les masses respectives des planètes. Nous obtenons le coefficient 5/9 au lieu du coefficient 1/3 trouvé en Relativité; la différence soit 2/9 est due au terme de pression. Nous en déduisons que l'avance ne peut excéder 5/36 (dans le cas de masses égales) de la valeur prévue par la solution du problème de Schwarzschild. Remarquons que cette modification est sans influence sur l'avance du périhélie de Mercure les masses en présence étant trop disproportionnées.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1731.

(2) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, p. 12, 13 et 14.

(3) Levi-Civita, *Le problème des n corps en Relativité générale* (*Mémorial des Sciences Mathématiques*, fasc. 116, Gauthier-Villars, Paris).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Au sujet du principe de Carnot généralisé par Brillouin et de son application à la précision des appareils de mesure.* Note (*) de M. **Jean Oudin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le principe de Brillouin permet de justifier la nécessité intuitive d'une faible néguentropie de l'appareil de mesure par rapport à celle du système sur lequel il opère.

1. La Physique macroscopique moderne se réfère généralement à la notion de système. Un système macroscopique S peut, par exemple, être considéré comme formé d'un grand nombre N d'éléments. Chaque élément a des probabilités $P_1, P_2, \ldots, P_i, \ldots$ d'être dans l'état $E_1, E_2, \ldots, E_i \ldots$.

Dans ces conditions, N étant grand, on peut supposer que NP_i éléments du système sont dans l'état E_i. Chacun de ces NP_i éléments a, par ailleurs, la probabilité P_i d'être dans l'état E_i. Finalement, d'après le principe des probabilités composées, la probabilité d'un état déterminé du système a donc pour valeur

$$P = P_1^{NP_1} P_2^{NP_2} \ldots P_i^{NP_i} \ldots.$$

La probabilité d'état P a la même valeur pour les différents états possibles du système $e_1, e_2, \ldots, e_j, \ldots, e_n$. Les différents états du système sont *également probables* d'après la formule ci-dessus, formule qui conduit à une probabilité d'état unique. Chacun de ces états constituant un événement indépendant, le nombre n d'états possibles s'obtient en « normalisant » les probabilités égales P des événements indépendants constitués par chacun des états; n étant le nombre d'états possible, on a donc

$$nP = 1, \qquad n = \frac{1}{P}.$$

Pour une grandeur $\mathcal{M}$ déterminée par son processus de mesure, à chaque état e_j du système correspond une valeur mesurée M_j. La connaissance du système macroscopique pour la grandeur $\mathcal{M}$ se ramène finalement à la connaissance des valeurs équiprobables $M_1, M_2, \ldots, M_j, \ldots, M_n$ que peut prendre la grandeur $\mathcal{M}$ pour les différents états $e_1, e_2, \ldots, e_j, \ldots, e_n$ du système.

A une autre grandeur $\mathcal{N}$ déterminée par un autre processus de mesure dans le même système macroscopique correspondra une autre série des valeurs équiprobables $N_1, N_2, \ldots, N_n$ que peut prendre cette grandeur $\mathcal{N}$ pour les différents états $e_1, e_2, \ldots, e_n$ du système.

Du vecteur multidimensionnel $M_1, M_2, \ldots, M_n$, il est possible de passer au vecteur multidimensionnel $N_1, N_2, \ldots, N_n$ par une transformation matricielle (m, n). L'hypothèse de base de la physique macroscopique

semble être que cette transformation matricielle, entre les valeurs de mesures équiprobables de deux grandeurs pour un système macroscopique déterminé, a un caractère universel et *reste la même* si l'on considère dans un autre système macroscopique les valeurs de mesures équiprobables des deux même grandeurs. Cette hypothèse se rapproche de l'hypothèse fondamentale « à toute grandeur correspond un opérateur », hypothèse qui sert de base à la Mécanique quantique. Finalement, la Physique est constituée par l'étude du groupe de ces opérateurs qui caractérisent le passage d'une grandeur à une autre grandeur physique, et des relations qui peuvent exister entre ces opérateurs. Le caractère matriciel de ces opérateurs permet en effet de leur faire subir des opérations (comme celles de multiplication, addition, etc) et, par conséquent, de vérifier les relations qui peuvent exister entre eux.

La Physique se base sur la mesure. Que peut-on mesurer et connaître dans un système macroscopique? Pour une grandeur déterminée $\mathcal{M}$, on peut déterminer par un nombre de mesures suffisant les n valeurs équiprobables $M_1, M_2, \ldots, M_n$ que peut prendre ladite grandeur dans le système considéré. Toute grandeur dans un système macroscopique se présente ainsi comme une variable aléatoire équiprobable.

Cette équiprobabilité est la base de la Physique macroscopique, puisque cette équiprobabilité des états possibles n'est autre que l'entropie, supposée de valeur unique pour un système déterminé.

2. Le système S_1 sur lequel on opère la mesure étant dans un de ses n états possibles, on *couple* ce système avec un autre système S_2 qui est l'appareil de mesure. Le couplage rend les probabilités élémentaires des deux systèmes dépendantes l'une de l'autre. Dans ces conditions, la probabilité d'état P_{12} du système formé par le couplage des deux systèmes élémentaires S_1 et S_2 est supérieure ou égale au produit des probabilités d'état P_1 et P_2 des systèmes S_1 et S_2 considérés avant couplage :

$$P_{12} \geqq P_1 P_2.$$

Cette inégalité, démontrée par Shannon, n'est pas autre chose qu'une manière « spatiale » d'exprimer le deuxième principe de Carnot, dont l'expression normale est plutôt « temporelle ».

P étant la probabilité d'état d'un système, son entropie est égale à $k \log P$, k étant la constante de Boltzman; $\Delta S = k[\log P_{12} - \log P_1 - \log P_2]$ est l'augmentation d'entropie qui résulte du couplage des systèmes S_1 et S_2.

Avant la mesure, la probabilité de la valeur prise par la grandeur considérée pouvait être estimée comme égale à P_1. La valeur de la même grandeur « lue sur le cadran » de l'appareil de mesure S_2 couplé au système S_1 a une probabilité P_{12}. Pour que la mesure soit efficace, il faut qu'elle « rapproche de la certitude », et donc que P_{12} soit supérieur à P_1. La mesure peut donc être considérée comme apportant une information

$$\Delta I = k[\log P_{12} - \log P_1]$$

évaluée en « prenant comme unité », comme pour l'entropie, la constante de Boltzmann.

Puisque $P_2 < 1$, $\Delta S - \Delta I = -k \log P_2 > 0$. On a donc toujours $\Delta I \leqq \Delta S$, conformément au principe de Brillouin [1] généralisant le principe de Carnot.

L'entropie perdue au point de vue information $\Delta S - \Delta I = -k \log P_2$ est égale à l'entropie changée de signe (néguentropie) de l'appareil de mesure. Celle-ci doit donc être la plus faible possible. En d'autres termes, l'appareil de mesure doit être dans un état le plus certain possible. Il doit donc être le plus précis possible et présenter le moins de fluctuations possible.

Pratiquement, une bonne mesure doit apporter une certitude ou une quasi-certitude : $P_{12} \to 1$ pour la mesure idéale, $\log P_{12} \to 0$.

La dépense d'entropie s'exprime sous la forme $\Delta S = -k[\log P_1 + \log P_2]$; l'information acquise est alors la plus grande possible, et l'on a $\Delta I = -k \log P_1$.

Le *rendement informationnel* peut s'exprimer par le rapport

$$\frac{\Delta I}{\Delta S} = \frac{\log P_1}{\log P_1 + \log P_2} = \frac{1}{1 + \dfrac{\log P_2}{\log P_1}};$$

$\log P_2$ doit être petit en valeur absolue par rapport à $\log P_1$.

En d'autres termes, *l'appareil de mesure doit être plus précis que le système à mesurer.*

Le principe de Brillouin permet ainsi de justifier une intuition *a priori* assez évidente.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) *La Science et la théorie de l'information*, Paris, 1959, chap. XII et suiv.

THERMOCINÉTIQUE. — *Anomalie de la distribution de température dans les couches superficielles d'un solide.* Note (*) de MM. **Jean Jacq** et **Marcel Chateau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Au cours de recherches sur le comportement thermique des matériaux nous avons été conduits à étudier l'évolution des températures T aux surfaces $x = 0$ et $x = e$ d'une plaque plane d'épaisseur e dont une des faces absorbe une densité de flux calorifique F constante dans le temps.

On considère le cas où la température de la face dorsale est suffisamment basse pour que le flux qu'elle émet puisse être négligé.

Théorie. — Soient λ la conductivité, c la chaleur spécifique et ρ la densité.

Les conditions aux limites sont :

$$\text{au temps } t = 0 : \quad T = 0^\circ\text{C} \quad (\text{quel que soit } x),$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{en } x = 0 : & -\lambda \dfrac{\partial T}{\partial x} = F \\ \text{en } x = e : & -\lambda \dfrac{\partial T}{\partial x} = 0 \end{array}\right\} \text{quel que soit } t.$$

Il est connu que lorsque la densité de flux F est constante à travers la surface $x = 0$ d'un disque on a la relation [1], [2]

$$(1) \qquad T = T_1 + \frac{F}{\lambda}\frac{x^2}{2e} - \frac{Fx}{\lambda} + \frac{Ft}{c\rho e} + \frac{1}{3}\frac{Fe}{\lambda},$$

avec

$$T_1(x, t) = -\frac{2Fe}{\pi^2\lambda}\left[\cos\pi\frac{x}{e}\,e^{-\frac{a\pi^2 t}{e^2}} + \frac{1}{4}\cos 2\pi\frac{x}{e}\,e^{-\frac{4a\pi^2 t}{e^2}} + \ldots\right]$$

dans laquelle

$$a = \frac{\lambda}{c\rho}.$$

Lorsque t croît, et déjà pour le nombre de Fourier $at/e^2 \geq 0{,}3$, soit $t \geq t_m = (0{,}3\,e^2/a)$, on peut négliger tous les termes en cosinus et la relation (1) se réduit à

$$(2) \qquad T(x, t) = F\left[\frac{t}{c\rho e} + \frac{x^2}{2\lambda e} - \frac{x}{\lambda} + \frac{e}{3\lambda}\right].$$

Opérant sur des disques conducteurs de 6 à 10 mm d'épaisseur, cette condition est rapidement remplie.

On en déduit l'écart de température à tout instant entre les faces $x = 0$ et $x = e$:

$$(3) \qquad T_{(x=0,\,t)} - T_{(x=e,\,t)} = \Delta T = F\frac{e}{2\lambda}.$$

D'après (2) il vient également

$$(4) \qquad \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{F}{ec\rho} = \text{Cte}.$$

Ainsi, à partir d'un certain temps t_m, les vitesses d'élévation de température de la plaque, pour une densité de flux F, sont égales en tous les points, ce qui permet, connaissant expérimentalement dT/dt et $c\rho$ de l'échantillon, de déterminer F avec précision.

Mesures et résultats. — Les mesures de température ont été faites par couple thermoélectrique dont chaque fil enduit de brasure en extrémité est mis en position par entrée à force dans une cavité.

La dissipation normale de chaleur dans l'échantillon est assurée à la fois par l'éloignement l'un de l'autre des fils de couple et par la pénétration suffisante de chaque fil.

Le disque ainsi équipé est soumis, soit au flux rayonnant d'une plaque chauffée à une température T_p de l'ordre de 800°C (*fig.* 1), soit au flux convectif d'air ou de gaz de combustion issus d'un brûleur, répartis uniformément par une grille métallique.

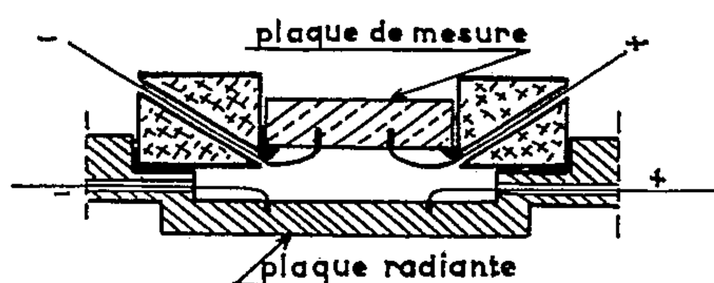


Fig. 1. — Montage de mesure dans le cas du flux rayonnant.

Dans le cas de flux de rayonnement, la confrontation du flux estimé à partir de T_p et celui calculé à partir de (4) conduit à des valeurs convergentes.

L'enregistrement des températures s'effectue au moyen d'un potentiomètre rapide dans lequel l'échelle de température 0-100°C est parcourue en 0,6 s.

La confrontation de nos résultats expérimentaux pour des métaux purs ou alliés, dont nous connaissons avec exactitude les constantes λ, c et ρ a mis en évidence une *différence importante* (*fig.* 2) entre les températures mesurées sur la face $x = 0$ qui reçoit le flux et les températures calculées.

Le tableau ci-dessous montre que les différentes températures observées sont très supérieures à celles données par (3).

Différences de températures entre les faces, mesurées et calculées.

Désignation.	e (mm).	Densité de flux (cal/s).	λ (C. G. S.).	ΔT (°C) calculés.	ΔT (°C) mesurés.
Fer Armco	6	0,6	0,14	1,3	24
Cuivre pur	7	0,53	1	0,20	36
Aluminium pur	10	0,80	0,45	0,95	19
Aluminium pur	20	0,90	0,45	2	21

Les valeurs des ΔT mesurées sont peu différentes à égalité de flux, pour des échantillons de fer et de cuivre de même épaisseur alors que leurs conductivités sont dans le rapport de 1 à 7.

La différence de température mesurée est indépendante de l'épaisseur de l'échantillon. Il y a par contre concordance parfaite entre l'expérience et la théorie pour les températures en $x = e$. Une anomalie se manifeste donc dans le cas du chauffage par une *surélévation de température* $\Delta\tau_c$ qui n'intéresse que les couches superficielles et qui se superpose à la distribution théorique admise.

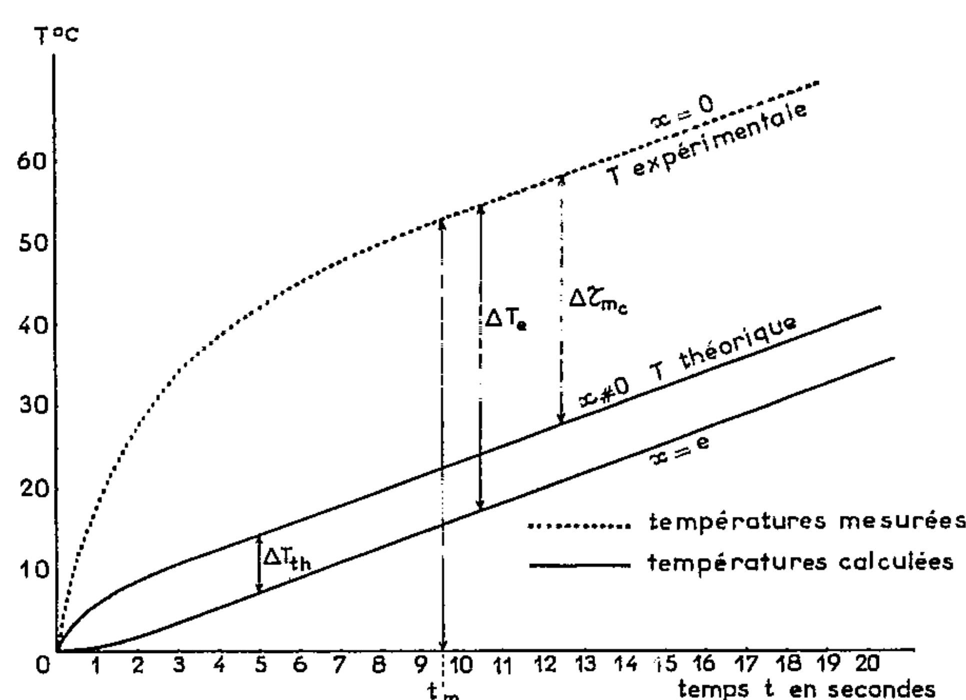


Fig. 2. — Évolution des températures mesurées et calculées sur les faces d'une plaque soumise à une densité de flux calorifique constant.

Le contrôle des mesures a été fait, d'une part, par un montage dans lequel le couple est constitué par une soudure plate collée sur sa surface par sa périphérie au moyen d'une colle époxyde et d'autre part, en ayant recours à des disques de métaux fusibles qui permettent de vérifier l'indication du couple par le ralentissement de l'élévation de température au moment de la fusion. On observe dans ce cas, que le temps d'apparition du phénomène de fusion est nettement plus court que celui fourni par le calcul et confirme l'existence d'une surélévation superficielle de température.

(*) Séance du 8 mai 1961.
(1) P. VERNOTTE, *Thermocinétique*, p. 284.
(2) C. P. IVANTSOFF, *Le chauffage des métaux.*

Remarques au sujet de la Note précédente, par M. **GUSTAVE RIBAUD.**

La Note présentée par MM. Jacq et Chateau renferme des résultats expérimentaux qui, pour une plaque recevant sur une de ses faces un flux calorifique constant [1], se montrent en désaccord avec la théorie classique de la conduction thermique en régime variable.

Le désaccord porte sur la loi de montée en température de la surface recevant le flux, loi qui se montre expérimentalement beaucoup plus rapide que ne l'indique la théorie.

On peut être tenté d'incriminer la mesure de cette température de surface, et peut-être conviendrait-il de la reprendre en variant davantage la technique de fixation des fils du couple sur la surface; on peut craindre en effet que les fils, enrobés de soudure et enchâssés « à force » dans la cavité de surface, ne laissent subsister une couche gazeuse constituant une résistance thermique supplémentaire notable. En revanche, l'expérience effectuée sur une surface susceptible d'entrer en fusion peut paraître offrir de meilleures garanties.

MM. Lucas et Vernotte, auxquels les auteurs avaient communiqué leurs résultats, ont entrepris une tentative d'explication du phénomène de surélévation de température observé dans la couche superficielle captant le flux.

Si l'explication suggérée par M. Vernotte ([2]) peut être retenue dans le cas où le flux incident est d'origine électromagnétique, elle ne s'applique évidemment pas au cas où ce flux est purement calorifique et apporté par convection.

M. R. Lucas ([3]) admet que l'onde thermique incidente peut être rétrodiffusée en partie et venir s'accumuler contre la face d'entrée, provoquant ainsi un échauffement supplémentaire.

Mais les ordres de grandeur de la surélévation locale de température, observée par MM. Jacq et Chateau ne paraissent pas trouver là une explication suffisante. Dans le cas d'une plaque de cuivre de 7 mm d'épaisseur, recevant une densité de flux égale à 0,5 cal/s.cm^2, la différence de température mesurée est égale à 36°.

Un bilan thermique rapide montre que cette température ne peut se produire que dans une couche d'épaisseur nettement inférieure au millimètre, ce qui correspond à un gradient de température supérieur à 300°/cm. La loi de Fourier, sous sa forme classique, conduirait à un flux instantané de l'ordre de 300 cal/s.cm^2, alors que le flux total capté par la face d'entrée, pendant les 10 s qu'a duré le phénomène, est de 5 cal seulement et que le flux incident pendant les secondes qui suivent n'est que de 0,5 cal/s.

Il faudrait donc admettre que le flux rétrodiffusé est *sensiblement égal au flux incident*, créant ainsi une zone où la conduction habituelle est presque totalement supprimée.

Ces quelques remarques, qui n'ont aucune prétention à la rigueur, montrent tout l'intérêt qu'il y aurait à voir confirmer les mesures apportées par les auteurs dans la précédente Note.

(1) Produit par rayonnement ou convection.
(2) P. Vernotte, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2190.
(3) R. Lucas, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 852.

THERMOCINÉTIQUE. — *Transfert de chaleur par mélange de liquide et de gaz en convection forcée turbulente avec faible vaporisation de la phase liquide.* Note (*) de MM. **Jean Huyghe**, **Henri Mondin** et **Jean Villeneuve**, transmise par M. Louis Néel.

La vaporisation d'une notable quantité d'un liquide entraîné dans un écoulement gazeux turbulent explique l'accroissement de la capacité calorifique du fluide et l'amélioration du coefficient de transfert thermique (1), (2), (3). La présente étude montre que même avec une vaporisation très faible, le coefficient de transfert peut être fortement augmenté, la perte de charge variant peu.

Dans un écoulement de gaz carbonique, on injecte du gilotherme (nom commercial donné au mélange eutectique à 26 % de diphényle et 74 % d'oxyde de phényle), liquide qui bout à 255°C sous la pression atmosphérique.

Le fluide s'écoule dans un tube en acier inoxydable de section circulaire (diamètre intérieur : 6 mm), chauffé par effet Joule sur une longueur de 1 m. On effectue les essais, le tube étant, soit horizontal, soit vertical.

On mesure les débits massiques de gaz M_g et de liquide injecté M_l, la puissance électrique fournie, les températures de fluide à l'entrée et à la sortie du tube d'essai, les températures de paroi, la perte de pression subie sur la longueur du tube d'essai.

Le domaine exploré est le suivant :

— M_l a varié de 2 à 0,5 g/s;

— M_g a varié de 0,5 à 2,5 g/s;

— la fraction massique $m = M_l/M_g$ a varié de 4 à 0,2;

— la pression absolue P dans le canal d'essai a varié de 1,2 à 1,8 kg/cm^2;

— la fraction volumique a donc été comprise entre 8 et $0{,}6.10^{-3}$;

— le nombre de Reynolds de l'écoulement (calculé pour le gaz seul) a varié de 6 000 à 30 000.

On détermine un coefficient de transfert thermique local dans la section médiane du tube prise comme section de mesure : $h = \varphi_M/(T_M - \theta_M)$, l'indice M signifiant que les paramètres sont pris avec leur valeur dans la section médiane :

— φ_M, flux thermique, déduit des mesures de puissance électrique;

— T_M, température de paroi, mesurée directement par thermocouple;

— θ_M, température moyenne de fluide, déduite du bilan thermique effectué en tenant compte de la vaporisation. A la température θ, le mélange est doté d'une capacité calorifique :

$$Mc = M_g c_g + M_l c_l + M_v c_v + M_g \frac{A_l}{A_g} \frac{P}{(P-\pi)^2} \mathcal{L} \frac{d\pi}{d\theta} \quad (^2),$$

où les indices g, l, v désignent respectivement le gaz, le liquide et la vapeur produite, où c est la chaleur spécifique à pression constante, $\mathcal{L}$ la chaleur de vaporisation du liquide, π sa tension de vapeur saturante à la température θ, A la masse moléculaire. La température maximale de paroi

reste inférieure à 210°C, de sorte que dans la section de mesure, le terme $d\pi/d\theta$ est inférieur à 8.10^{-3} et que la vaporisation n'intervient que pour 5 % au maximum dans la capacité calorifique.

Pour comparer les performances du système en double phase (indice 2) au gaz seul (indice g) à égalité de débit massique total ($M_2 = M_{g_2} + M_{l_2} = M_g$), on porte respectivement en fonction du titre en liquide $x_l = m/(1+m)$:

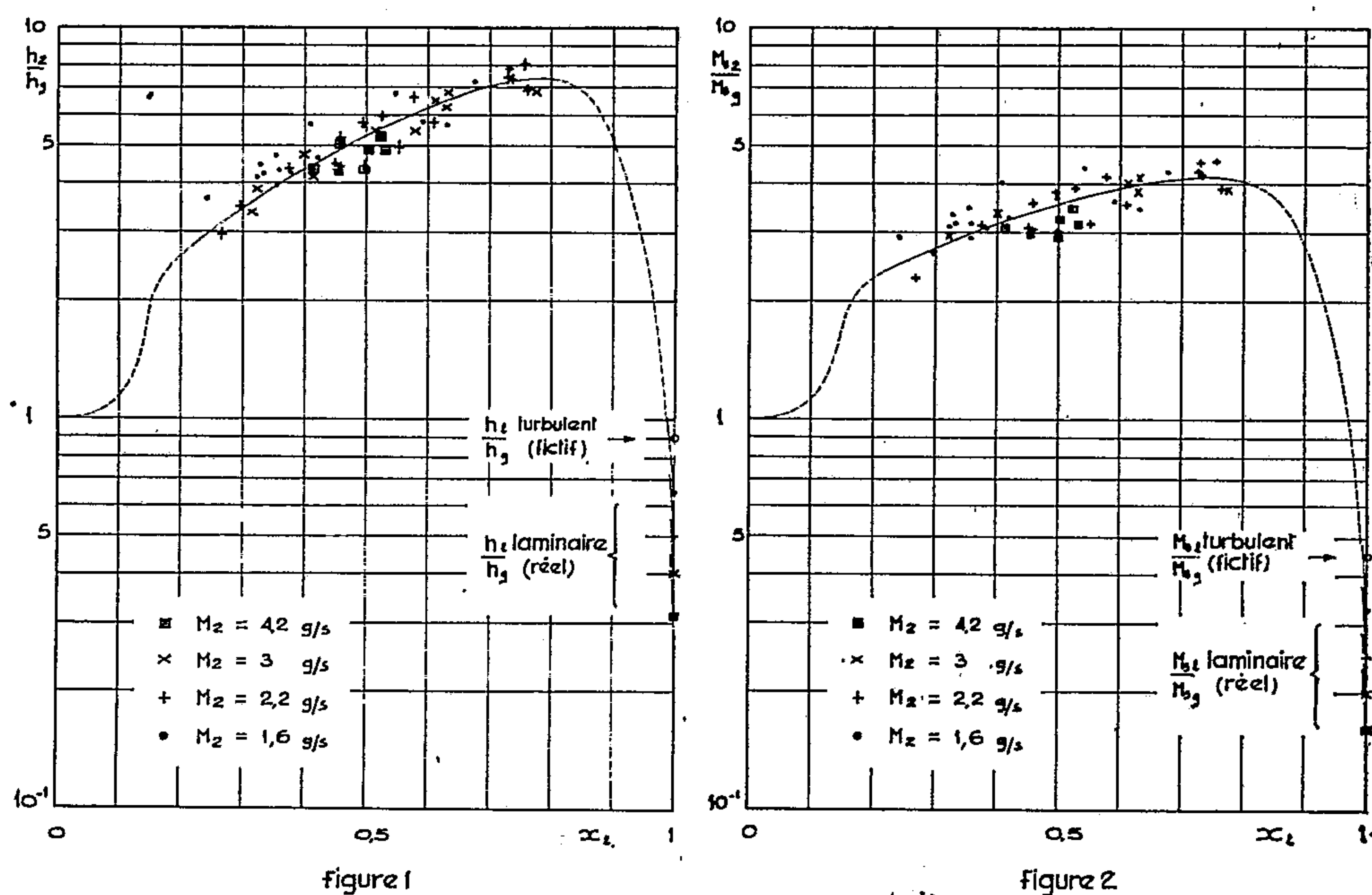


Fig. 1. — Rapport des coefficients de transfert en fonction du titre en liquide.
Fig. 2. — Rapport des nombres de Margoulis en fonction du titre en liquide.

le rapport des coefficients de transfert h_2/h_g (*fig.* 1), le rapport des nombres de Margoulis Ms_2/Ms_g (*fig.* 2) et le rapport des pertes de charge par frottement $\Delta P_2/\Delta P_g$ (*fig.* 3). Le nombre de Margoulis du système en double phase est défini de la façon suivante :

$$Ms_2 = \frac{h_2 S}{M_2 c_2}, \qquad \text{avec} \quad c_2 = \frac{M_{g_2} c_g + M_{l_2} c_l}{M_2} = c_g(1 - x_l - k x_l),$$

où S est l'aire de la section de passage du tube d'essai et k le rapport c_l/c_g. En définitive, on a $Ms_2/Ms_g = h_2/h_g\,(1 - x_l - k x_l)$.

Aux limites : Pour $x_l = 0$, on a convection forcée de gaz seul. On a trouvé $Ms = 0{,}020\ Re^{-0,2}\ Pr^{-0,66}$, ce qui vérifie bien la relation de Colburn.

Pour $x_l = 1$, on a convection forcée de liquide seul (indice l), laminaire dans les conditions des essais relatés. Les valeurs de h_l, Ms_l et ΔP_l correspondantes ont été calculées par les formules classiques, en régime laminaire établi et aussi dans l'hypothèse, non réalisée, d'un régime turbulent.

On constate que :

1. Le débit massique influe assez peu sur les divers rapports portés en courbes.

2. On a un gain considérable sur le coefficient de transfert thermique quand on passe de la convection forcée en simple phase à la convection forcée en double phase. Ce gain passe par un maximum, pour un titre en liquide de l'ordre de 0,75, égal à 8 par rapport au gaz seul et à 20 par rapport au liquide seul.

3. Ce gain ne peut être expliqué uniquement par l'effet de chaleur spécifique puisque le rapport Ms_2/Ms_g possède, lui aussi, un maximum égal à 4,5 par rapport au gaz et à 22 par rapport au liquide.

4. Pour un fluide en une seule phase, le nombre de Margoulis est proportionnel au coefficient de frottement, qu'on ne peut pas calculer dans le cas du système en double phase en l'absence d'hypothèse sur la forme de

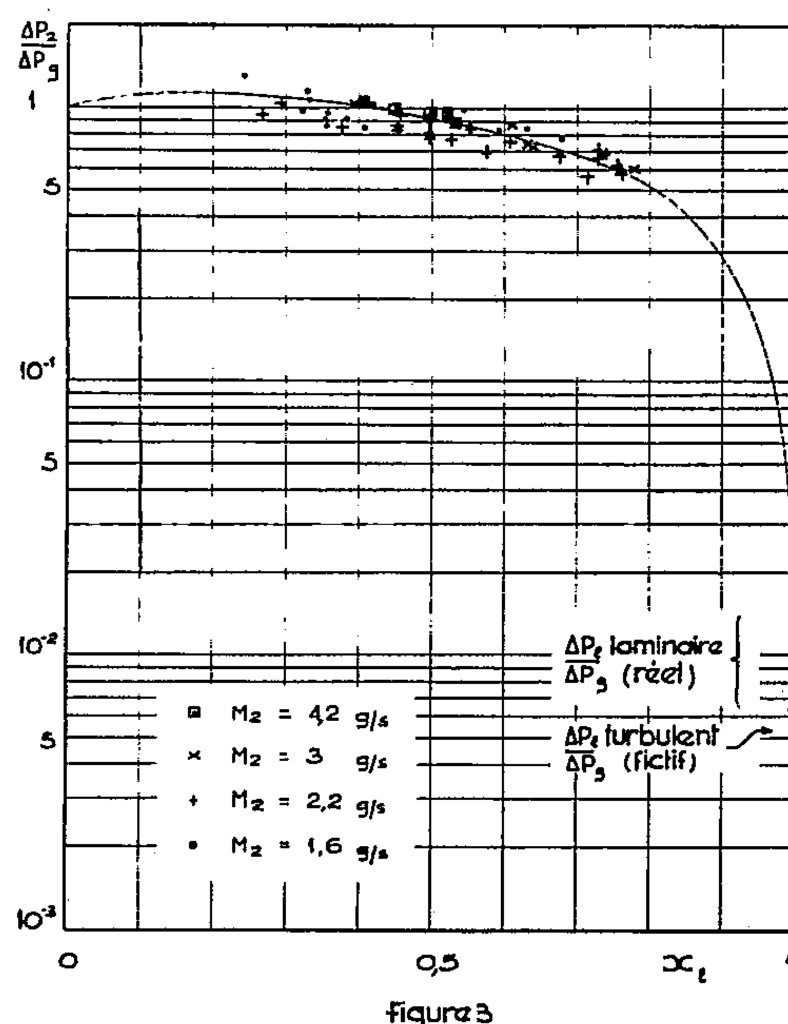


Fig. 3. — Rapport des pertes de charge par frottement en fonction du titre en liquide.

l'écoulement. En supposant une homogénéisation du mélange, on trouve que le coefficient de frottement est multiplié par 2 environ, alors qu'expérimentalement, le nombre de Margoulis est multiplié par 4,5. Il semble donc qu'on se trouve en présence d'un accroissement du coefficient de transfert propre au mélange gaz-liquide considéré.

Dans des publications ultérieures, on examinera quelles sont les caractéristiques hydrauliques de l'écoulement utilisé et comment elles sont susceptibles de fournir une explication de l'augmentation du coefficient de transfert constatée.

(*) Séance du 8 mai 1961.
(1) H. R. C. PRATT et J. D. THORNTON, *Conférence de Genève*, 1958, nº 15/P/1451.
(2) M. SILVESTRI et S. FINZI, *Conférence de Genève*, 1958, nº 15/P/1367.
(3) P. PERROUD et A. DE LA HARPE, *Rapport C. E. A.*, nº 1422.

(*Section des Transferts thermiques du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

THERMODYNAMIQUE. — *Sur le travail minimal de séparation de deux gaz parfaits.* Note (*) de M. **Raymond Marchal**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans une Note précédente [1] M. Marcel Wanner a montré qu'on pouvait, à partir des principes classiques de la Thermodynamique, retrouver la loi d'équilibre qu'enseigne la théorie cinétique des gaz pour un mélange de gaz soumis, dans un récipient à volume constant, à un champ de forces extérieures massiques dérivant d'un potentiel indépendant du temps. La présente Note a pour objet, en partant du travail de M. Wanner, d'établir la formule donnant le travail minimal de séparation de deux gaz parfaits sans utiliser l'hypothèse, non directement justifiée par l'expérience, de l'existence de cloisons semi-perméables.

1. Considérons une roue sans frottement, creuse, d'épaisseur intérieure unité, radialement cloisonnée. Cette roue est remplie au repos d'un mélange de deux gaz parfaits représentés par leurs constantes de Mariotte — Gay-Lussac R', R'' respectivement, de pressions partielles au repos p'_0, p''_0. On pose $p_0 = p'_0 + p''_0$.

Cette roue est mise en rotation avec une accélération infiniment petite, le contact thermique restant réalisé avec une source à la température T. Dans ces conditions, l'équilibre statique isothermique est, à tout instant, réalisé à un infiniment petit près et M. Wanner a montré que l'équilibre est, pour chacun des gaz, le même que s'il était seul.

Lorsque la roue a atteint une vitesse angulaire ω, on fige le fluide par des cloisons circulaires concentriques infiniment rapprochées et l'on arrête la roue au moyen d'une accélération retardatrice infiniment faible. On récupère alors les énergies cinétiques de la roue et du fluide. Le travail dépensé sur l'arbre de la roue n'a alors servi qu'à modifier les états de pression partielle initiaux p'_0 et p''_0 selon des opérations de compression ou de détente isotherme.

En appelant r_1 le rayon de la roue et p'_1 la pression du gaz R' au rayon r_1, la pression p' au point de rayon r s'exprime par

$$\frac{p'}{p'_1} = e^{\alpha' - \alpha'_1} \qquad \left(\alpha' = \frac{\omega^2 r^2}{2R'T},\ \alpha'_1 = \frac{\omega^2 r_1^2}{2R'T}\right).$$

La pression p'_1 se calcule en exprimant la conservation de la masse de gaz R' :

$$\pi r_1^2 \frac{p'_0}{R'T} = \int_0^{r_1} \frac{p'}{R'T} 2\pi r\, dr = \frac{2\pi p'_1}{\omega^2}(1 - e^{-\alpha'_1}),$$

d'où la pression p' au rayon r :

$$\frac{p'}{p'_0} = \frac{\alpha'_1\, e^{\alpha'}}{e^{\alpha'_1} - 1}.$$

Le travail dépensé pour faire passer isothermiquement le gaz de la pression p'_0 à p' étant $dW' = 2\pi\, r\, dr\, p' \operatorname{Log} p'/p'_0$ s'écrit, en explicitant la richesse $x = p'/(p' + p'')$, $[x_0 = p'_0/p_0$, $(1 - x)$ richesse de $R'']$:

$$dW' = 2\pi\, r\, dr\, p_0\, x_0 \frac{\alpha'_1\, e^{\alpha'}}{e^{\alpha'_1} - 1} \operatorname{Log} \frac{\alpha'_1\, e^{\alpha'}}{e^{\alpha'_1} - 1}.$$

Le travail total dépensé sur l'arbre de la roue est donc, pour l'ensemble des deux gaz :

$$W_r = \pi p_0 \int_0^{r_1} \frac{x_0\, \alpha'_1}{e^{\alpha'_1} - 1} e^{\alpha'} \operatorname{Log} \frac{\alpha'_1\, e^{\alpha'}}{e^{\alpha'_1} - 1}\, dr^2 + \pi p_0 \int_0^{r_1} \frac{(1 - x_0)\, \alpha''_1}{e^{\alpha''_1} - 1} e^{\alpha''} \operatorname{Log} \frac{\alpha''_1\, e^{\alpha''}}{e^{\alpha''_1} - 1}\, dr^2.$$

2. Au moyen d'une compression ou détente isotherme réversible, ramenons maintenant à la pression p_0 le fluide (de richesse x) de chaque alvéole qui est à la pression $p' + p''$. Le travail nécessaire a pour valeur

$$dW_0 = 2\pi\, r\, dr\, (p' + p'') \operatorname{Log} \frac{p_0}{p' + p''}.$$

En remplaçant $(p' + p'')$ par sa valeur, on calcule le travail total W_c nécessaire pour ramener tout le gaz à la pression p_0 :

$$W_c = -\pi p_0 \int_0^{r_1} \left[x_0 \frac{\alpha'_1\, e^{\alpha'}}{e^{\alpha'_1} - 1} + (1 - x_0) \frac{\alpha''_1\, e^{\alpha''}}{e^{\alpha''_1} - 1} \right] \operatorname{Log} \left[x_0 \frac{\alpha'_1\, e^{\alpha'}}{e^{\alpha'_1} - 1} + (1 - x_0) \frac{\alpha''_1\, e^{\alpha''}}{e^{\alpha''_1} - 1} \right] dr^2.$$

3. Soit $E(x)$ l'énergie nécessaire à la séparation réversible isotherme à la pression constante p_0 de l'unité de masse de gaz de richesse x en fluide R'. La réversibilité des opérations définies aux paragraphes 1 et 2 entraîne l'équation

$$m E(x_0) = W_r + W_c + \int_0^m E(x)\, dm, \tag{1}$$

avec

$$m = m' + m'' = \frac{\pi r_1^2 p_0}{T} \left(\frac{x_0}{R'} + \frac{1 - x_0}{R''} \right),$$

$$dm = \frac{2\pi\, r\, dr}{T} \left(\frac{p'}{R'} + \frac{p''}{R''} \right) = \frac{2\pi\, r\, dr\, p_0}{T} \left[\frac{x_0}{R'} \frac{\alpha'_1\, e^{\alpha'}}{e^{\alpha'_1} - 1} + \frac{1 - x_0}{R''} \frac{\alpha''_1\, e^{\alpha''}}{e^{\alpha''_1} - 1} \right].$$

4. On constate que la fonction

$$E(x) = -T \frac{x \operatorname{Log} x + (1 - x) \operatorname{Log}(1 - x)}{\dfrac{x}{R'} + \dfrac{1 - x}{R''}}$$

est solution de l'équation (1).

5. On vérifie que la fonction E (x) ci-dessus représente la compression isotherme de p' à p_0 et de p'' à p_0 des gaz R' et R'' respectivement. Ce travail vaut, en effet

$$p_0 x \mathrm{V} \,\mathrm{Log}\, \frac{1}{x} + p_0(1-x)\,\mathrm{V}\,\mathrm{Log}\,\frac{1}{1-x}$$

pour une masse totale valant $\mathrm{V}p_0/\mathrm{T}\,[x/\mathrm{R}' + (1-x)/\mathrm{R}'']$.

La légitimité de la formule donnée par l'hypothèse de l'existence des cloisons semi-perméables est donc établie directement.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 216.

ACOUSTIQUE. — *La vitesse du son dans les barres métalliques d'aluminium et de cuivre.* Note (*) de M. CONSTANTIN SĂLCEANU, présentée par M. Jean Lecomte.

L'auteur détermine la vitesse du son dans les barres d'aluminium et de cuivre, pour l'intervalle de température 20-380°C, en employant la méthode du déplacement de la bande principale de résonance sonore. Il constate une décroissance linéaire de la vitesse du son avec la température, dans les deux cas étudiés et, en outre, il trouve que la position de cette bande principale de résonance varie avec le traitement thermique du métal employé.

Dans une Note antérieure (1) nous avons entrepris, en collaboration, des recherches expérimentales sur la variation de la vitesse du son avec la température (16-366°C) dans une barre d'acier. Le procédé d'investigation consistait à suivre, pour chaque température considérée, le *déplacement de la bande principale de résonance* de la barre métallique employée.

Dans la présente Note, nous nous proposons de continuer notre recherche sur les barres métalliques d'aluminium et de cuivre, en ajoutant en même temps quelques observations sur la manière dont l'échauffement de la barre (traitement thermique) agit sur les propriétés élastiques des barres métalliques, propriétés qui sont responsables de la variation de la vitesse du son dans le métal employé.

Dans ce qui suit, nous présentons d'abord une photographie de notre installation de mesure,le schéma correspondant étant figuré dans la Note précédente. La barre métallique, bien calorifugée, située entre (A) et (B) présentant un nœud acoustique en son milieu, est entourée par deux fours électriques mis en série. En (B), se trouve le dispositif d'excitation de la barre. La fréquence d'excitation se mesure à l'aide d'un générateur de ton (C) modèle Tesla B. M. 269. En (A) on recueille les vibrations de la barre à l'aide d'un cristal (pick-up).

La tension électrique produite par le cristal est appliquée à un répéteur cathodique (D) dont l'étage final se trouve relié à l'instrument de mesure (E) (voltmètre électronique). Celui-ci accuse les valeurs maximales des tensions électriques produites par le cristal.

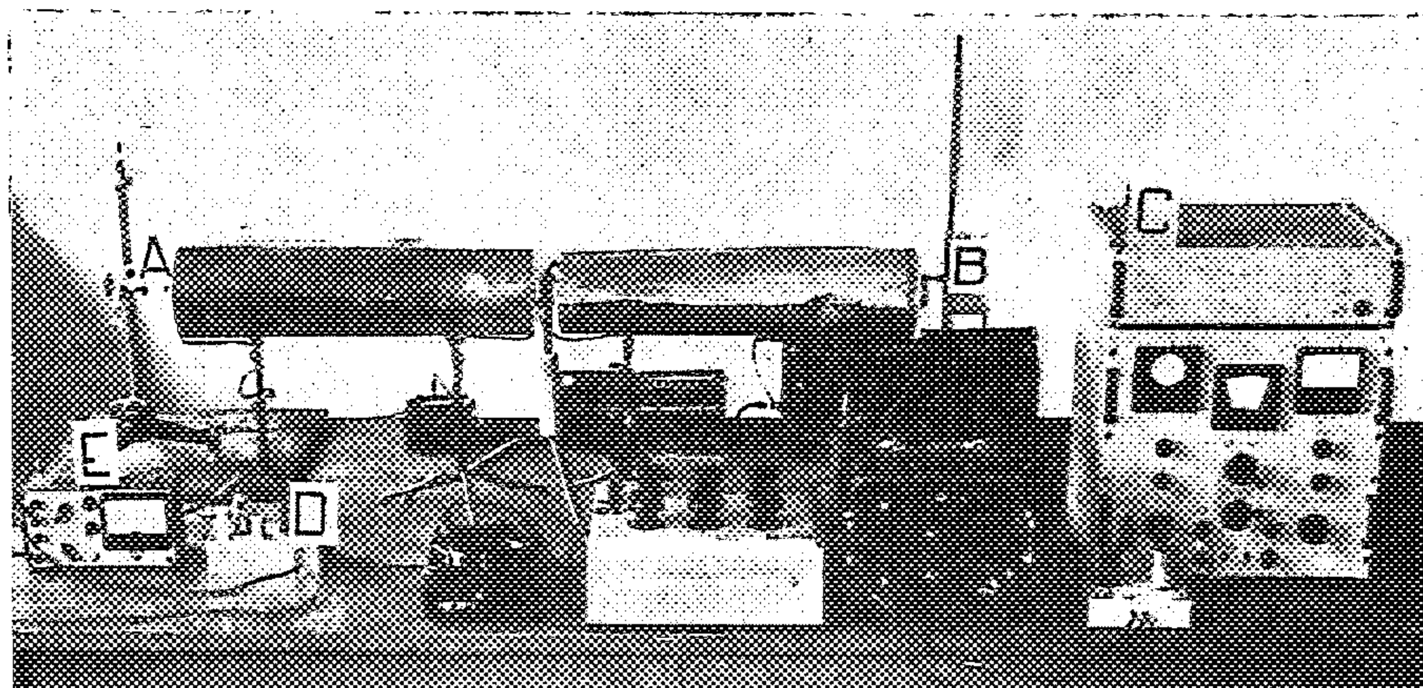
La barre d'aluminium employée avait la longueur $l = 1{,}32$ m et le diamètre $\Phi = 20$ mm. La variation de la vitesse du son avec la température pour cette barre est donnée dans le tableau suivant :

Temp °C	20.	52.	105.	150.	177.	221.	251.	293.	327.	375.
N(Hz)	1 880	1 855	1 820	1 795	1 775	1 752	1 730	1 703	1 680	1 645
V(m/s)	4 963	4 897	4 805	4 739	4 686	4 625	4 567	4 496	4 435	4 342

Dans ce tableau, N représente la fréquence principale, qui sert à déterminer la vitesse du son dans la barre métallique, et V, la vitesse du son, calculée d'après la valeur obtenue pour N. On obtient, pour l'aluminium,

une décroissance linéaire de la vitesse du son, atteignant 10,5 % pour une variation de 300° de température, décroissance beaucoup plus forte que pour l'acier (6,3 %). De même que pour l'acier, on considère la dilatation de la barre comme négligeable.

Après 24 h de refroidissement de la barre, quand celle-ci a repris la température ambiante de 20°C, la résonance principale de la barre d'aluminium ne montrait pas le nombre primitif de 1880 Hz, mais une valeur plus basse (1840 Hz). Celle-ci s'est maintenue après les 24 h suivantes. En variant l'expérience, on a maintenu la même barre à une température plus basse (—16°C) pendant 72 h. Après les 4 h suivantes, la valeur de la résonance principale est montée à 1908 Hz, à la température de 20°C



(au-dessus de la valeur primitive de 1880 Hz) et après 28 h suivantes, cette valeur tombait à 1905 Hz.

Toutes ces variations montrent que la bande principale de résonance suit les variations thermiques du métal, ainsi que le phénomène de traînage élastique qui l'accompagne, phénomène propre aux métaux, par la suite du traitement thermique.

La barre de cuivre employée, ayant la longueur $l = 1{,}32$ m et un diamètre $\Phi = 10$ cm a donné les résultats suivants :

Temp °C	20.	70.	100.	135.	175.	220.	245.	320.	385
N(Hz)	1 504	1 484	1 476	1 466	1 452	1 440	1 432	1 409	1386
V(m/s)	3 970	3 917	3 896	3 872	3 833	3 801	3 780	3 719	3 659

La décroissance linéaire de cette variation atteint 6,3 % pour une différence de température de 300°C. Après 24 h, la résonance principale tombait à 1440 Hz à 20°C. La même barre de cuivre soumise à la température de —16°C pendant 76 h, a montré, à la température ambiante (20°C), pour la résonance principale de la barre la valeur 1440 Hz < 1504 Hz. En partant de cette valeur, on a construit, de nouveau, la variation de la vitesse du son avec la température. Cette variation, encore linéaire, a donné lieu à une décroissance de 4,1 < 6,3 %, dans le même intervalle de température.

Dans le cas du cuivre, le refroidissement à — 16°C n'a pas présenté la variation au-dessus de la fréquence initiale (1504 Hz) comme dans le cas de l'aluminium.

En conclusion, il n'est pas possible, dans le cas de l'aluminium et du cuivre, de vérifier les valeurs de la vitesse du son, en partant du module d'élasticité et en appliquant la formule de Newton, parce que chaque échantillon étudié dépend du traitement thermique qu'on lui a appliqué auparavant, c'est-à-dire qu'il faut faire intervenir son « histoire ». Cette propriété des métaux, connue déjà depuis longtemps, est mise encore en évidence par le *déplacement de la bande principale de résonance acoustique*.

L'interprétation des résultats obtenus, au point de vue de la théorie classique de l'élasticité, ne peut nous fournir aucune indication précise sur le mécanisme du phénomène obtenu.

La littérature scientifique actuelle du sujet s'occupe du problème des dislocations dans les cristaux. Dans nos expériences, nous avons affaire à un métal, qui se présente comme un polycristal, où interviennent des phénomènes auxiliaires de frottement intérieur et de fatigue, qui sont encore incomplètement analysés, malgré leur importance pratique ([2]). Nos expériences constituent donc un moyen pour mettre en évidence les particularités élastiques propres à ces métaux.

(*) Séance du 8 mai 1961.

([1]) C. Sălceanu et E. Huschitt, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2731.

([2]) J. Friedel, *Les Dislocations*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(*Faculté de Mathématique et de Physique de Timişoara, Roumanie.*)

MAGNÉTISME. — *Sur la variation de l'aimantation d'un monocristal de cobalt en fonction du champ.* Note (*) de MM. **Yves Barnier**, **René Pauthenet** et **Guy Rimet**, transmise par M. Louis Néel.

On interprète quantitativement, par la théorie des phases de domaines élémentaires, la variation isotherme de l'aimantation en fonction du champ d'un monocristal de cobalt.

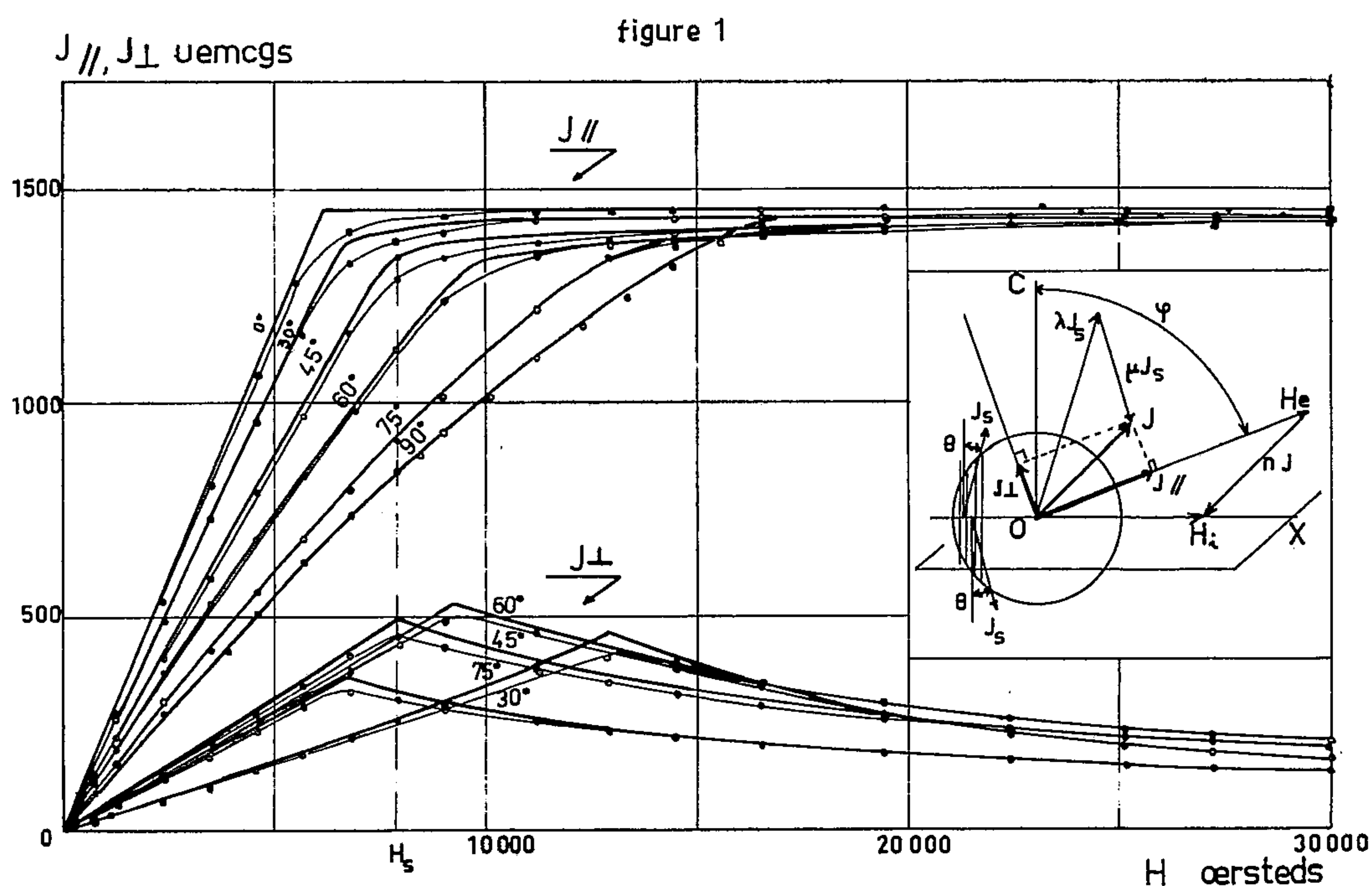
Les travaux antérieurs [(1) à (5)] sur l'aimantation d'un monocristal de cobalt ne donnent pas d'interprétation quantitative de la variation isotherme de l'aimantation en fonction du champ; l'objet de cette Note est de montrer, ainsi que nous l'avons fait pour un cristal de magnétoplombite (6), que cette variation s'interprète suivant la théorie des phases de domaines élémentaires de L. Néel (7), (8).

Nous avons taillé un cristal de cobalt en forme de sphère, d'environ 4 mm de diamètre. L'étude a été faite à la température de 15°C; le cobalt est dans la forme hexagonale; l'axe c est de facile aimantation; l'effet de l'anistropie magnétocristalline dans le plan de base est négligeable pour nos champs de mesures. Désignons (*fig.* 1) par φ l'angle du champ extérieur H_e avec l'axe c, par θ l'angle du vecteur intensité d'aimantation spontanée J_s avec l'axe c et par OX une direction de difficile aimantation dans le plan de base, parallèle à la projection du champ extérieur sur ce plan.

Nous avons mesuré pour différents angles φ, dans des champs extérieurs jusqu'à 30 000 Oe, les variations de la composante $J_{\parallel}$, suivant H_e, et de la composante $J_{\perp}$, suivant une direction perpendiculaire à H_e, de l'intensité d'aimantation résultante J de la substance. Pour ceci, nous avons utilisé l'un de nos appareils de mesures des aimantations par extraction axiale (9); le circuit de mesures est constitué de trois paires de bobines induites, dont les axes sont à 90° les uns des autres; l'un de ces axes est suivant celui de l'électro-aimant. Par orientation préalable de l'échantillon par rapport au système de bobines, nous avons annulé la composante de l'aimantation dans l'une des deux bobines dont l'axe est perpendiculaire à celui de l'électro-aimant; le processus d'aimantation s'effectue ainsi dans le plan défini par les axes des deux autres bobines. Les résultats expérimentaux (*fig.* 1) peuvent être résumés ainsi : Pour $\varphi = 0$, l'aimantation $J_{\perp}$ est nulle; l'aimantation $J_{\parallel}$ croît proportionnellement à H_e, avec une susceptibilité égale à l'inverse du coefficient de champ démagnétisant $n = 4\pi/3$ de l'échantillon sphérique; à partir d'un champ de l'ordre de 6 050 Oe, l'aimantation est constante et égale à l'aimantation spontanée J_s; sa valeur numérique est 1432 u. é. m./cm³. Pour $\varphi = 0$, $J_{\parallel}$ et $J_{\perp}$ commencent par croître avec H_e jusqu'à un champ H_s au-delà

duquel $J_\perp$ décroît et $J_{\parallel}$ tend vers J_s suivant une loi d'approche à la saturation; la courbe $(J_\perp, H_e)$ montre de façon nette que la variation de l'aimantation se fait suivant deux modes différents.

Appliquons la théorie des phases de domaines élémentaires [7], [8]. En l'absence de champ à l'intérieur du cristal, supposé pur et non déformé, les aimantations spontanées de deux domaines successifs sont le long de l'axe c, mais dans des directions opposées; on divise ainsi les domaines élémentaires en deux phases distinctes, constituées chacune de l'ensemble des domaines dont les aimantations spontanées sont de même sens. Faisons croître H_e à partir de zéro, en conservant l'angle φ constant; par dépla-



cement de parois, le volume λ de l'une des phases augmente aux dépens du volume μ de l'autre phase (le volume de l'échantillon $\lambda + \mu$ est pris égal à 1 cm³); les aimantations spontanées tendent à s'aligner dans le sens de H_e; elles tournent d'un angle θ à partir de l'axe c (*fig.* 1); l'aimantation résultante J sera telle que le champ intérieur $\vec{H}_i$, égal à $\vec{H}_e - n\vec{J}$, soit parallèle à OX pour que les deux phases puissent posséder la même énergie potentielle et ainsi subsister en équilibre en présence l'une de l'autre. Si l'on représente l'énergie magnétocristalline par une expression de la forme $K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$, dans laquelle K_2 n'est pas négligeable devant K_1, l'étude des conditions d'équilibre conduit aux relations

$$(2K_1 + nJ_s^2)\sin\theta + 4K_2\sin^3\theta - H_e J_s \sin\varphi = 0,$$

$$(\lambda - \mu) = \frac{H_e \cos\varphi}{nJ_s \cos\theta}, \qquad \text{avec} \quad \lambda + \mu = 1,$$

à partir desquelles on calcule θ, λ et μ pour toute valeur de H_e et φ; on connaît, à 15°C, $K_1 = 4{,}53.10^6$ ergs/cm³, $K_2 = 1{,}44.10^6$ ergs/cm³ et $J_s = 1432$ (10). En prenant les projections des aimantations résultantes de chacune des phases suivant H_e et la perpendiculaire à H_e, on calcule $J_{\parallel}$ et $J_{\perp}$; l'augmentation de ces deux composantes avec le champ est due à la variation d'aimantation par déplacements de parois. Ce mode d'aimantation à deux phases subsiste jusqu'à ce que le champ H_e atteigne la valeur H_s, pour lequel λ est égal à 1. Pour les champs H_e supérieurs à H_s, la variation d'aimantation est due uniquement aux rotations de l'aimantation spontanée de la phase restante; les composantes de l'aimantation suivant H_e et perpendiculairement à H_e se calculent aisément au moyen de méthodes connues (6), (11). Sur la figure sont représentées en trait fort les courbes calculées par les méthodes exposées ci-dessus; si l'on excepte la région voisine de H_s, pour lequel se produit le changement de mode d'aimantation, on remarque le bon accord entre la théorie et les résultats d'expérience.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) S. Kaya, *Tôhoku Sc. Rep.*, 17, 1928, p. 1157.
(2) K. Honda et M. Masumoto, *Tôhoku Sc. Rep.*, 20, 1931, p. 322.
(3) Ch. Guillaud et M. Roux, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1110.
(4) W. Sucksmith, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 431.
(5) W. Sucksmith et J. E. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 225, 1954, p. 362.
(6) R. Pauthenet et G. Rimet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 656.
(7) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 241.
(8) L. Néel, *Colloque National de Magnétisme*, Strasbourg, 6-10 juillet 1957.
(9) G. Rimet, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(10) Y. Barnier, R. Pauthenet et G. Rimet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2839.
(11) R. Becker et W. Döring, *Ferromagnetisms*, Julius Springer, Berlin, 1939.

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Expression générale du tenseur de conductivité électrique $\overleftrightarrow{\sigma}(\omega, \vec{k})$ d'un plasma, plongé dans un champ magnétique constant.* Note (*) de M. **Daniel Quemada**, présentée par M. Francis Perrin.

En utilisant les équations macroscopiques, on obtient une expression de la conductivité d'un plasma, soumis à un champ magnétique orienté de façon quelconque par rapport au vecteur d'onde $\vec{k}$. Dans les limites de validité de l'hypothèse de pression isotrope et d'adiabaticité, cette expression tient compte des températures des deux types de particules et des chocs. On compare les résultats avec d'autres traitements récents.

Dans le cadre de l'étude de la propagation des ondes planes dans les plasmas indéfinis homogènes ([1]), ([2]), les courants d'ions $\vec{J}_i = \bar{n}_i q_i \vec{v}_i$ et d'électrons $\vec{J}_e = \bar{n}_e q_e \vec{v}_e$ ont été calculés avec les hypothèses :

(*a*) les pressions p_e et p_i sont scalaires et les transformations sont adiabatiques, de sorte que

$$\vec{\nabla} p_\alpha = \gamma_\alpha k T_\alpha \vec{\nabla} n_\alpha = m_\alpha V_\alpha^2 \vec{\nabla} n_\alpha \qquad (\alpha = e,\, i),$$

en définissant ainsi des vitesses moyennes d'agitation thermique V_α. Dans toute la suite, on pose

$$\varphi = 1 - \frac{k^2}{\omega^2} V_e^2 \qquad \text{et} \qquad \Phi = 1 - \frac{k^2}{\omega^2} V_i^2;$$

(*b*) les fréquences de collision « macroscopiques », $\nu_{\alpha n}$ et ν introduites dans les termes de collision $\alpha - n$ et $e - i$ sont scalaires.

En posant $\vec{J}_e = \overleftrightarrow{\sigma}.\vec{E}$ et $\vec{J}_i = \overleftrightarrow{\sigma}.\vec{E}$, on obtient le système

$$(1) \qquad \begin{cases} A_e \overleftrightarrow{\sigma}_e + \dfrac{\nu}{j\omega} \overleftrightarrow{\sigma}_i = \sigma_0, \\ \dfrac{\nu}{j\omega} \overleftrightarrow{\sigma}_e + A_i \overleftrightarrow{\sigma}_i = \sigma_0, \end{cases} \quad \text{où} \quad \begin{cases} A_e = A_{e0} + \dfrac{\nu + \nu_{en}}{j\omega}, & \sigma_0 = \dfrac{\bar{n}_e q_e^2}{j\omega\, m_e}, \\ A_i = A_{i0} + \dfrac{\mu\nu + \nu_{in}}{j\omega\mu}, & \mu = -\dfrac{m_e q_i}{m_i q_e}; \end{cases}$$

avec

$$A_{e0} = \begin{pmatrix} 1 & -jl & jt \\ jl & 1 & 0 \\ -jt & 0 & \varphi \end{pmatrix}, \qquad A_{i0} = \mu^{-1} \begin{pmatrix} 1 & jL & -jT \\ -jL & 1 & 0 \\ jT & 0 & \Phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu^{-1} & jl & -jt \\ -jl & \mu^{-1} & 0 \\ jt & 0 & \Phi\mu^{-1} \end{pmatrix}.$$

1. *Dans le cas des gaz faiblement ionisés*, on peut négliger ν devant les $\nu_{\alpha n}$ et les considérer comme indépendants de v, en accord avec l'hypothèse (*b*) :

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \overleftrightarrow{\sigma}_e + \overleftrightarrow{\sigma}_i = \sigma_0 \left[\left(A_{e0} + \frac{\nu_{en}}{j\omega} \right)^{-1} + \left(A_{i0} + \frac{\nu_{in}}{\mu j\omega} \right)^{-1} \right],$$

ce qui, dans le cas des plasmas froids, conduit à des expressions ([12]) en accord avec celles obtenues par divers auteurs ([3]) à ([7]).

2. *Si* $\nu \neq 0$, on peut développer $\overleftrightarrow{\sigma}_e$ et $\overleftrightarrow{\sigma}_i$ en séries entières de ν/ω :

$$\overleftrightarrow{\sigma}_\alpha = \sum_n \sigma_\alpha^{(n)} \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^n, \qquad \text{avec} \quad \sigma^{(n)} = \sigma_e^{(n)} + \sigma_i^{(n)},$$

le système (1) devient

$$(2) \qquad \begin{cases} A_{e0}\overleftrightarrow{\sigma}_e - j\dfrac{\nu}{\omega}(\alpha_e\overleftrightarrow{\sigma}_e + \overleftrightarrow{\sigma}_i) = \sigma_0, \\ A_{i0}\overleftrightarrow{\sigma}_i - j\dfrac{\omega}{\nu}(\alpha_i\overleftrightarrow{\sigma}_i + \overleftrightarrow{\sigma}_e) = \sigma_0, \end{cases} \qquad \text{où} \quad \begin{cases} \alpha_e = 1 + \dfrac{\nu_{en}}{\nu}, \\ \alpha_i = 1 + \dfrac{\nu_{in}}{\mu\nu}. \end{cases}$$

En portant les développements $\overleftrightarrow{\sigma}_\alpha$ dans (2), on obtient

$$(3) \qquad \begin{cases} \sigma_e^{(n)} = j\dfrac{\sigma_e^{(0)}}{\sigma_0}[\alpha_e\sigma_e^{(n-1)} + \sigma_i^{(n-1)}], \\ \sigma_i^{(n)} = j\dfrac{\sigma_i^{(0)}}{\sigma_0}[\alpha_i\sigma_i^{(n-1)} + \sigma_e^{(n-1)}]. \end{cases}$$

3. *Dans le cas des gaz fortement ionisés*, on peut négliger les $\nu_{\alpha n}$ devant ν. On obtient par addition, dans (3), $\sigma^{(n)} = j(\sigma_e^{(0)}/\sigma_0)\,\sigma^{(n-1)}$, soit formellement

$$(4) \qquad \overleftrightarrow{\sigma} = \frac{\overleftrightarrow{\sigma}^{(0)}}{1 + \dfrac{\nu}{j\omega}\dfrac{\overleftrightarrow{\sigma}^{(0)}}{\sigma_0}}, \qquad \text{où} \quad \overleftrightarrow{\sigma}^{(0)} = \sigma_0(A_{e0}^{-1} + A_{i0}^{-1}).$$

Si $B_T = 0$, A_{e0} et A_{i0} commutent et l'on peut alors écrire

$$\overleftrightarrow{\sigma} = \sigma_0\left[A_{e0}A_{i0} + \frac{\nu}{j\omega}(A_{e0} + A_{i0})\right]^{-1}(A_{e0} + A_{i0})$$

dont les composantes [12] sont en accord avec [8], dans le cas des plasmas froids. Mais l'hypothèse (*b*) n'est certainement plus valable ici. Il faut donc considérer les formules (4) comme très approchées en ce qui concerne les effets des collisions. Cependant, un meilleur traitement consiste à prendre ν sous forme d'un tenseur diagonal [12].

4. *Pour les contributions d'agitation thermique*, les expressions obtenues ici ont été comparées à quelques résultats récents [7], [9], [10], [11], qui reposent tous sur une description microscopique. Dans le cas des très hautes fréquences et de la propagation longitudinale, par exemple, l'accord n'a lieu que pour $\sigma_{\parallel}$, en prenant $\gamma_e = 3$, ce qui est correct pour une compression adiabatique dans le sens du champ [[3], p. 98].

Il faut donc revenir sur l'hypothèse (*a*) : les transformations ont été supposées adiabatiques, afin de fermer le système formé par les deux premières équations macroscopiques, par une relation relative à la troisième grandeur macroscopique : la pression cinétique $\overleftrightarrow{\Psi}$. De plus, cette pression a été supposée scalaire, hypothèse qui ne peut jamais être considérée comme valable dans le cas d'un plasma plongé dans un champ magnétique : le calcul n'a un sens que pour la composante parallèle $\sigma_{\parallel}$ au champ magné-

tique dans le cas de la propagation longitudinale (on sait que cette composante n'est pas modifiée par la présence du champ $\vec{B}$). C'est ce qui explique les accords et désaccords avec (7), (9), (10), (11) signalés précédemment. Une hypothèse plus correcte eût été de garder la même définition de l'adiabatisme, mais de prendre une pression anisotrope à deux composantes $p_\perp$ et $p_\parallel$ relativement au champ $\vec{B}$. Mais il semble que la meilleure hypothèse de départ soit de prendre les trois premières équations et de fermer le système ainsi obtenu par la relation $\vec{\nabla}.\overleftrightarrow{Q} = 0$ qui signifie que le flux de chaleur est nul [(3), p. 96]. Ce calcul fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) Les notations sont, à quelques exceptions près, celles de la référence (2).

(2) J. F. Denisse et J.-L. Delcroix, *Théorie des ondes dans les plasmas*, Dunod, Paris, 1961.

(3) J.-L. Delcroix, *Introduction à la théorie des gaz ionisés*, Dunod, Paris, 1959.

(4) M. Bayet, J.-L. Delcroix et J. F. Denisse, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1503.

(5) M. Bayet, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 258.

(6) W. P. Allis, *Hand. Physik*, 21, Springer-Verlag, Berlin, 1956, p. 394.

(7) W. P. Allis, *Notes on Plasma dynamics*, Summer Session 1959, M. I. T. (U. S. A.).

(8) A. Akhiezer, J. Feinberg, A. Sitenko, K. Stepanov, V. Kuralko, N. Gorbatenko et U. Kirochkin, Rapport 15/P/2300, Conférence Genève, 1958.

(9) L. Mower, *Phys. Rev.*, 116, n° 1, 1959, p. 16-18.

(10) A. Sitenko et K. Stepanov, *J. E. T. P.*, 4, n° 4, 1957, p. 512-520.

(11) W. E. Drummond, *Phys. Rev.*, 110, n° 2, 1958, p. 293.

(12) D. Quémada, *J. Phys. Rad.*, 1961 (sous presse).

(*Laboratoire des Hautes Énergies, Service de Physique des Plasmas, B. P. n° 2, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Un spectromètre pour résonance paramagnétique électronique à modulation haute fréquence variable.* Note (*) de MM. **Jean-Gérard Théobald** et **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Francis Perrin.

Un dispositif est décrit qui permet d'observer des signaux de résonance paramagnétique électronique à l'aide d'un balayage haute fréquence variable entre 0,15 et 1,1 MHz.

Dans un article précédent (1) nous avons montré l'intérêt de moduler en haute fréquence les signaux de résonance paramagnétique électronique par modulation du champ magnétique statique. La sensibilité du spectromètre se trouve entre autres avantages grandement améliorée. Un tel spectromètre comprend nécessairement sur la partie détectrice un amplificateur sélectif et un détecteur synchrone à la fréquence de balayage qu'il peut être utile de faire varier. La présente Note se propose de décrire un montage n'utilisant qu'un seul amplificateur sélectif et un seul détecteur synchrone permettant d'observer des signaux modulés de 0,15 à 0,35 MHz et de 0,55 à 1,1 MHz.

Principe de la méthode. — Après détection hyperfréquence, le signal de résonance paramagnétique est envoyé dans un récepteur hétérodyne (du genre de ceux utilisés en radio), qui mélange le signal haute fréquence à un oscillateur local pour donner un signal de fréquence moyenne F_M fixe (455 kHz). L'originalité du montage est de détecter en phase ce signal de moyenne fréquence. Ceci nécessite une tension de référence à la fréquence F_M liée au balayage de champ magnétique. Pour l'obtenir on mélange avec l'oscillateur local une partie de la tension de balayage haute fréquence qui est la référence vraie. On opère ainsi le même transfert de fréquence sur la référence et sur le signal. L'oscillateur local s'élimine dans la détection de phase. Un seul détecteur de phase à 455 kHz suffit donc à observer des signaux dont les fréquences vont de 0,15 à 0,35 MHz d'une part et de 0,55 à plus de 1,1 MHz.

Le signal est observé en double balayage : on superpose au balayage haute fréquence (petit devant la largeur de raie) un balayage basse fréquence qui module le signal haute fréquence. Après le détecteur de phase le signal basse fréquence reproduit la dérivée de la courbe de résonance paramagnétique (*fig.* 1).

On peut utiliser un balayage basse fréquence de l'ordre de quelques dizaines de cycles, la constante de temps du détecteur de phase étant de l'ordre du millième de seconde; dans ces conditions, on peut observer le signal sur un oscillographe basse fréquence ordinaire. La sensibilité du spectromètre est alors de 5.10^{13} centres de diphénylpicrylhydrazyl (DPPH).

On peut aussi remplacer la modulation basse fréquence par une variation très lente du champ magnétique continu, le détecteur de phase ayant une

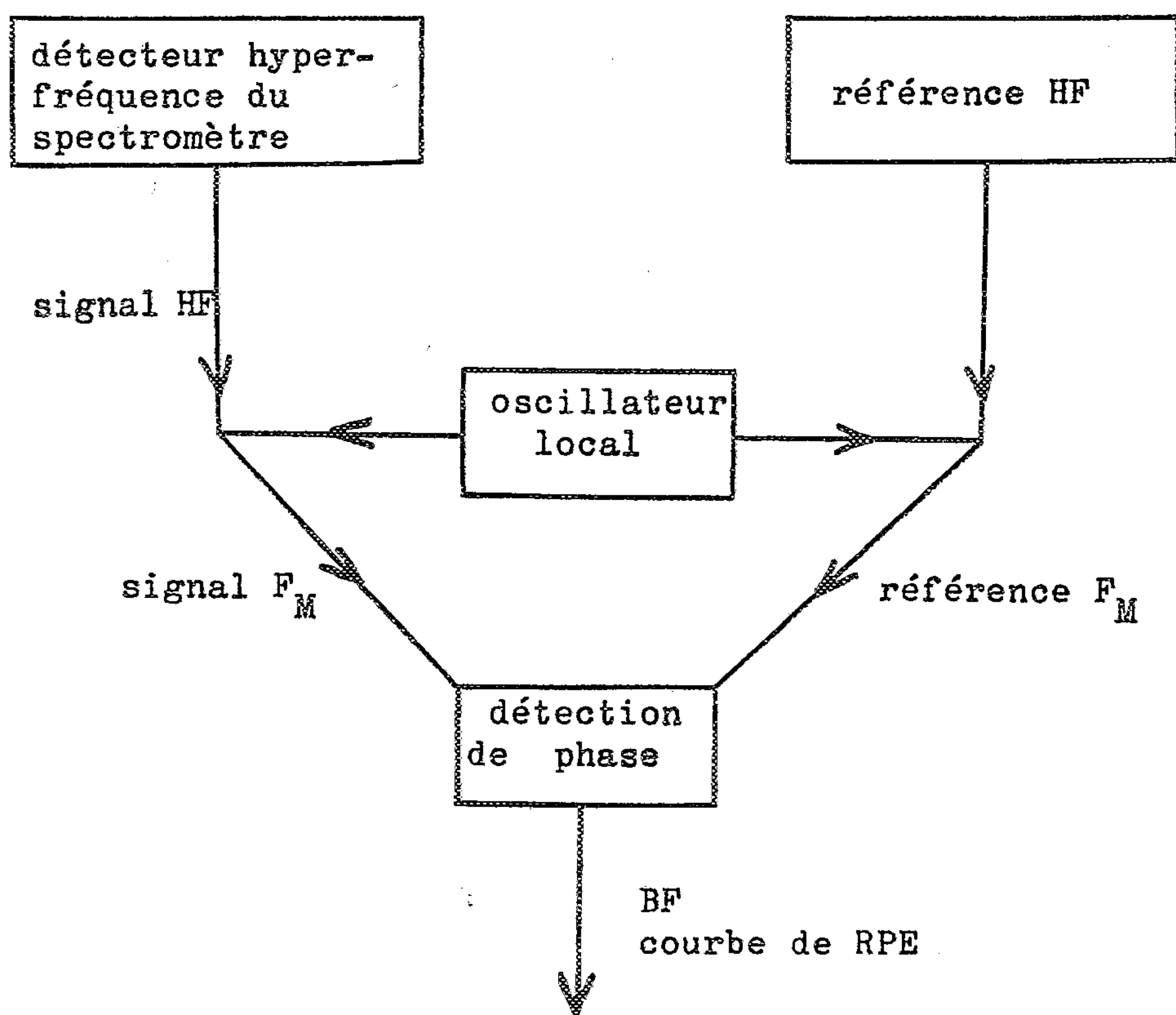


Fig. 1.

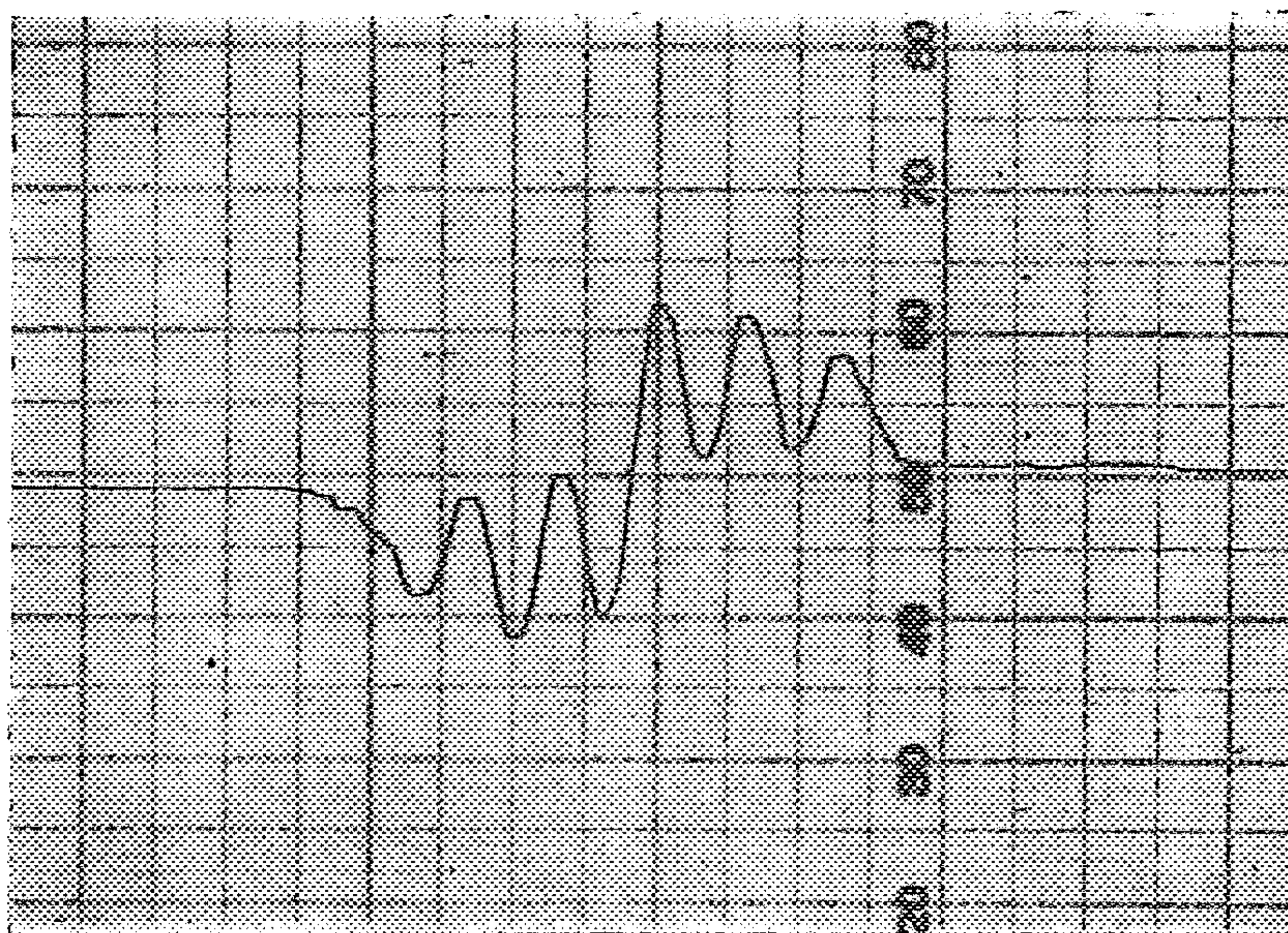


Fig. 2.

constante de temps de l'ordre de la seconde, et enregistrer le signal. La sensibilité du spectromètre est alors de l'ordre de 10^{12} centres de DPPH.

La figure 2 reproduit le signal enregistré avec 10 mm^3 de solution benzénique de DPPH (concentration M/64 000), le balayage haute fréquence a une largeur de 3 gauss à 900 kHz, la constante de temps du détecteur de phase est de 1/10e de seconde.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) J.-G. Théobald et J. Uebersfeld, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 676.

(Faculté des Sciences, Besançon.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la conductibilité des isopolyacides en milieu sel de fond. Applications aux isopolyvanadates en milieu acide.* Note (*) de MM. **Victor Varoqui** et **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cas où les mesures de pH sont délicates, nous avons mis au point une méthode conductimétrique permettant de déterminer, par une interprétation nouvelle des mesures, le degré de condensation des ions isopolydiques.

On sait que l'activité d'un ion peut être fixée par un excès de sel neutre étranger, car dans ce cas l'environnement ionique de l'ion est pratiquement indépendant de la concentration de cet ion dans la solution. Nous avons vérifié qu'alors la conductibilité équivalente d'un ion est constante en présence de sel de fond (1). En nous plaçant dans ces conditions nous avons étudié l'hydrolyse des isopolyvanadates en milieu acide.

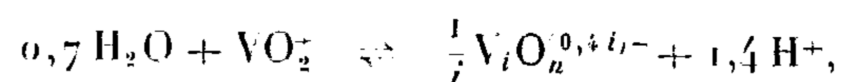
Sur la figure 1 les courbes A et B donnent respectivement la concentration $[h]$ (ions hydrogènes libres par atome de vanadium métal) et la conductibilité $[\Gamma]$ en fonction de $[h_2]$, moles de ClH introduit dans la solution par atome de vanadium métal. Nous devons remarquer que pour des valeurs de $[h_2]$ supérieures à 3,5 il n'y a pas d'hydrolyse et les courbes expérimentales sont rectilignes.

Sur A on peut extrapoler cette partie rectiligne de la courbe et obtenir par une différence d'ordonnée le nombre Z de protons, par atome de vanadium métal, formés dans la solution par hydrolyse. Par analogie on a défini un écart (Δ) sur la courbe B. Le rapport Δ/Z est une constante C. Nous voyons donc qu'à partir de C on peut obtenir Z par des mesures de conductibilité, en milieu sel de fond.

Les résultats obtenus par les méthodes conductimétriques et potentiométriques nous permettent d'affirmer que les mesures conductimétriques sont plus précises que les mesures de pH dès qu'on a une forte concentration en protons dans la solution.

Avant hydrolyse tout le vanadium métal semble être sous forme de VO_2^+ (les mesures de pH montrent que chaque atome de vanadium métal mis dans la solution a fixé un H^+). Ce résultat est en accord avec la plupart des auteurs. A l'hydrolyse nous admettons que l'anion le moins chargé possède 0,4 charges négatives par atome de vanadium.

Si l'on appelle i le degré de condensation de cet anion, on a



$$0,7\,H_2O + VO_2^+ \rightleftharpoons \frac{1}{i} V_iO_n^{0,4i-} + 1,4\,H^+,$$

où

$$n = 2,5\,i + \frac{0,4\,i}{2} \qquad \text{et} \qquad 1,4\,H^+ \rightarrow Z.$$

Désignons par K la constante de la loi d'action des masses pour cet équilibre.

Si l'on appelle δ la fraction de vanadium métal sous forme anionique, on a

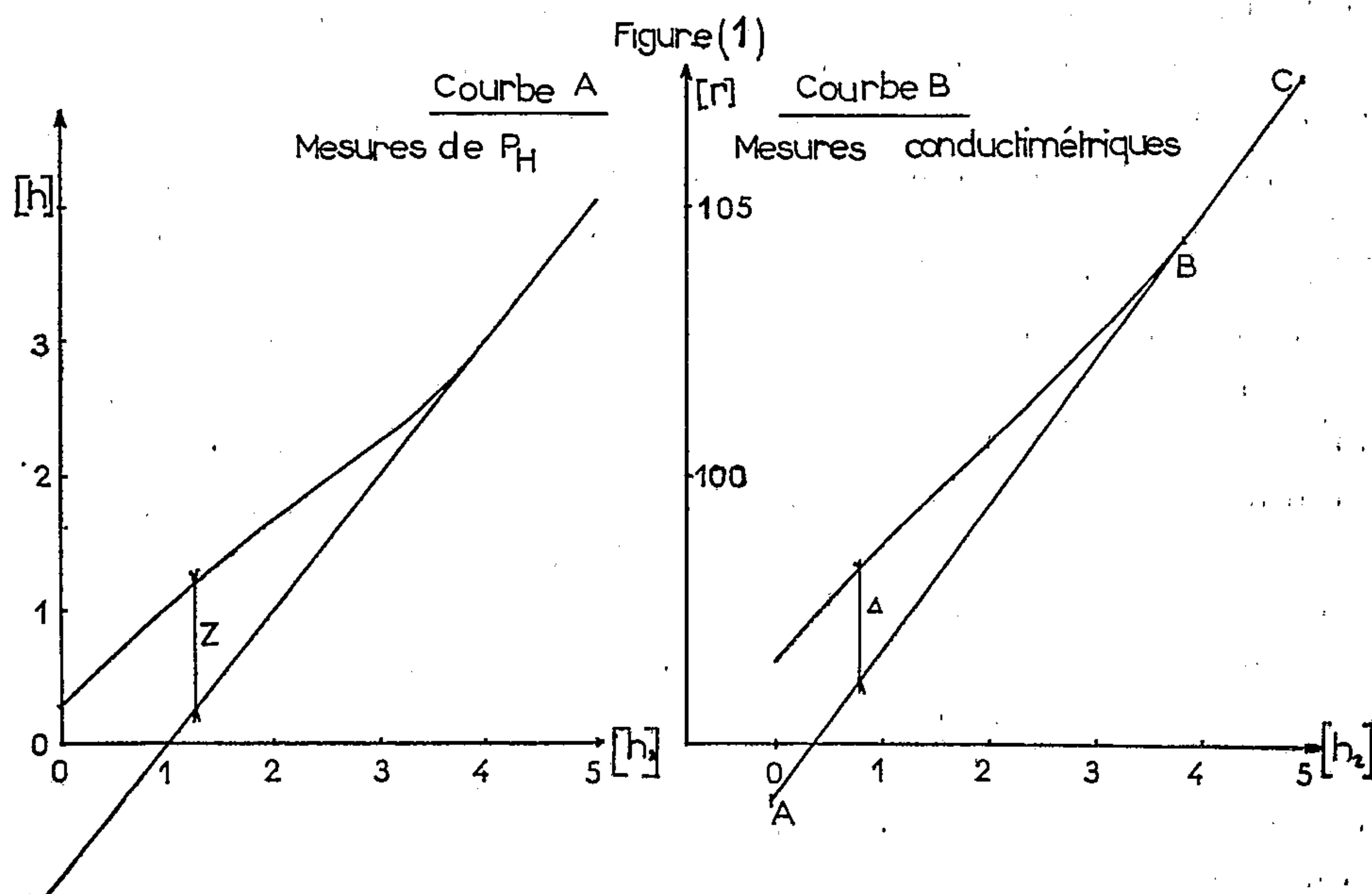
$$\frac{[V_i O_n^{(0,4i)-}]}{i[V]} = \delta; \qquad \frac{[VO_2^+]}{[V]} = 1 - \delta; \qquad \frac{[H^+]}{[V]} = [h_2] - 1 + 1,4\,\delta.$$

La constante d'équilibre K est donnée par

$$K = \frac{VO_2^+}{H^{+1,4}(V_i O_n^{0,4i-})^{\frac{1}{i}}}$$

et en exprimant K en fonction de $[h_2]$ et δ, nous avons

$$K[V]^{\frac{1}{i}+0,4} = \frac{1-\delta}{[1,4\,\delta + [h_2] - 1]^{1,4}\left[\frac{\delta}{i}\right]^{\frac{1}{i}}}.$$



En posant

$$f = \frac{1-\delta}{[[h_2] - 1 + 1,4\,\delta]^{1,4}}$$

nous obtenons, en maintenant [V] constant, la formule logarithmique

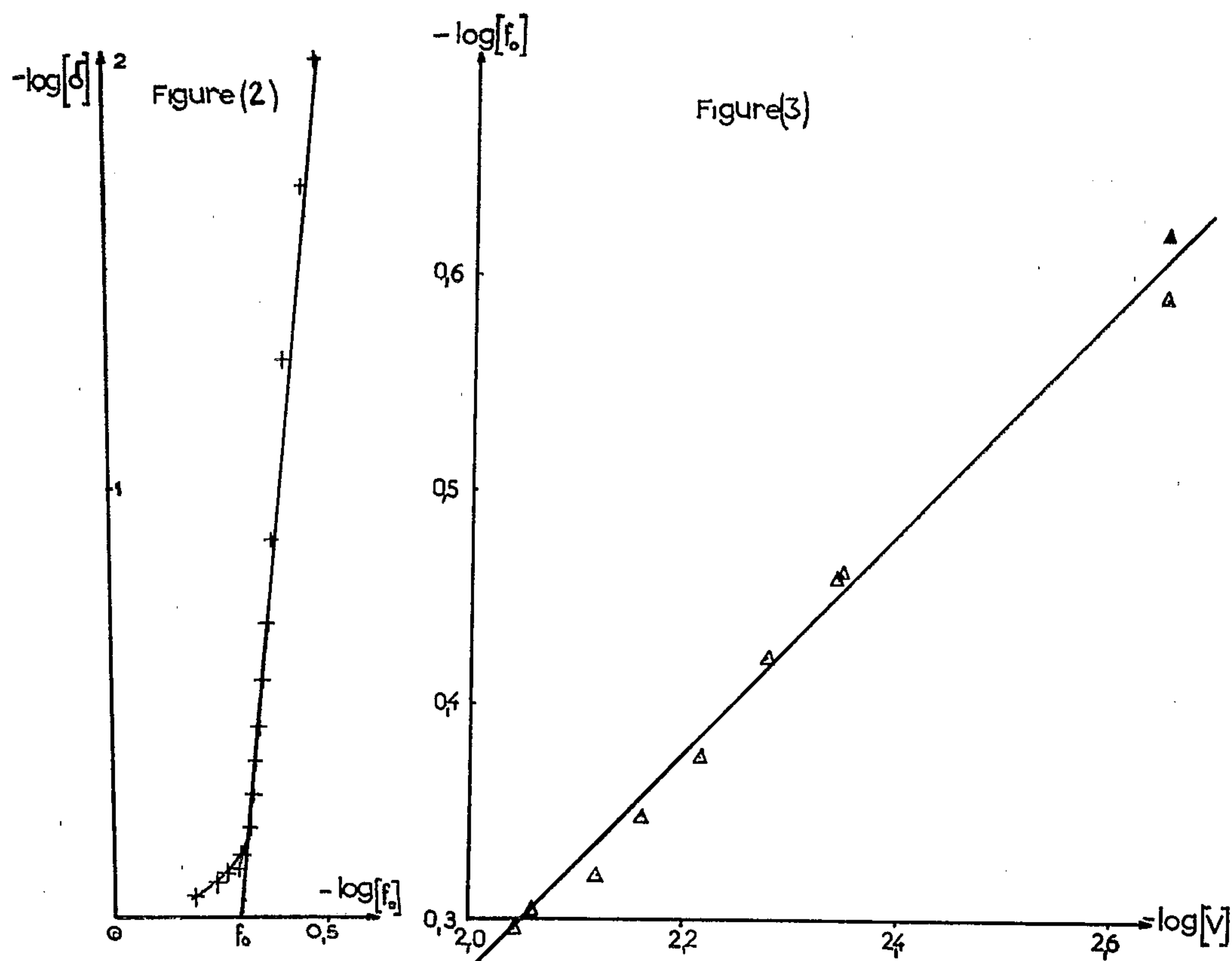
$$i \log f = \log \delta + \text{Cte}$$

qui correspond à la figure 2.

Dans la partie rectiligne la pente est 10, mais dès que δ tend vers 1, la représentation cesse d'être rectiligne, probablement par apparition d'un

second anion. Par ailleurs pour $\delta = 1$, les droites précédentes coupent l'axe des abscisses en un point f_0 et l'on obtient

$$\log f_0 = \log K + \left(\frac{1}{i} + 0,4\right)\log[V] + \frac{\log i}{i}.$$



Expérimentalement nous obtenons (*fig.* 3) la droite

$$\log f_0 = 0,5 \log[V] + 0,724,$$

d'où nous tirons

$$i = 10, \qquad \log K = 0,624.$$

Nous avons donc par une méthode de mesure de conductibilité en milieu sel de fond et par l'interprétation directe des résultats, mis en évidence la possibilité de déterminer le degré de condensation de l'ion isopolydique surtout dans le cas où les mesures de pH deviennent délicates.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) V. Varoqui, *Thèse d'ingénieur-docteur*, Université de Strasbourg (sous presse).

(2) G. Jander et K. Jahr, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 212, 1933, p. 1.

(3) F. J. Rossotti et H. Rossotti, *Act. Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 987 et suiv.

(4) F. Chauvaux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5, 1960, p. 810 et suiv.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le mécanisme de transfert turbulent de masse à proximité d'une frontière fluide.* Note (*) de M. **Éli Ruckenstein**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Dans une série de Notes antérieures ([1]) nous avons examiné le problème du mécanisme du transfert turbulent de masse à proximité d'une frontière solide. Dans le modèle qui nous a servi pour représenter le processus de transfert, nous avons considéré que, grâce à la turbulence, les éléments de fluide situés à proximité de la frontière solide sont renouvelés continuellement par des éléments de la masse du fluide, et que chaque élément de fluide reste un court intervalle de temps Δ en contact avec cette frontière, en se « dissolvant » après dans la masse du fluide. Un modèle similaire a été utilisé par Kisinevsky et Panfilov ([2]) et aussi par Danckwerts ([3]) pour le cas d'une frontière fluide. Mais si dans ([1]) on obtient des informations complètes concernant le coefficient de transfert de masse, dans ([2]) on n'obtient aucune information concernant ce coefficient et dans ([3]) on obtient une information partielle en ce qui concerne la dépendance entre ce coefficient et le coefficient de diffusion. Dans ce qui suit, on examinera deux cas extrêmes concernant le transfert de masse à proximité d'une frontière fluide, pour lesquels, en utilisant le modèle présenté plus haut, on peut obtenir des informations complètes en ce qui concerne le coefficient de transfert de masse. Comme exemple, nous considérons le cas d'un fluide qui coule en contre-courant avec un film de liquide qui s'écoule sur la paroi du tube. Contrairement au cas d'une frontière solide, à la frontière fluide la vitesse ne doit pas être nulle et la turbulence ne doit pas s'éteindre.

2. Considérons un élément d'épaisseur δ, du fluide qui coule par la zone centrale du tube, élément qui arrive à un moment donné — considéré moment initial — en contact avec la frontière. Dans le temps Δ, de contact entre cet élément de fluide et la frontière, a lieu un transfert de masse par diffusion moléculaire et turbulente dans l'élément de fluide et la concentration c du constituant qui diffuse, se modifie conformément à l'équation

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial y} D_t \frac{\partial c}{\partial y}. \tag{1}$$

Dans cette équation θ représente le temps mesuré du moment auquel l'élément de fluide vient en contact avec la frontière, $\delta - y$ la distance à la frontière et D_t le coefficient total de diffusion (moléculaire et turbulente). L'équation (1) implique l'hypothèse que dans l'élément de fluide il n'y a pas de profil de vitesse. Si l'on considère le coefficient D_t indé-

pendant de y et si l'on résout l'équation (1) avec les conditions (initiale et à la limite)

$$(2)\qquad \begin{cases} c = C_0 & \text{pour}\quad \theta = 0, \quad 0 < y < \delta, \\ c = C_0 & \text{»}\quad y = 0, \quad \theta > 0, \\ c = C_i & \text{»}\quad y = \delta, \quad \theta > 0, \end{cases}$$

on obtient

$$(3)\qquad \frac{c - C_0}{C_i - C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)\delta - y}{2\sqrt{D_t \theta}} - \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)\delta + y}{2\sqrt{D_t \theta}} \right\}.$$

Si la concentration C_0 est pratiquement égale à la concentration moyenne C_m, alors pour le coefficient de transfert de masse, défini par l'expression

$$(4)\qquad k = \frac{\frac{1}{\Delta}\left[\int_0^{\Delta} D_t \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=\delta} d\theta\right]}{C_i - C_m},$$

on obtient

$$(5)\qquad k = \sqrt{\frac{D_t}{\Delta}}\, F\left(\frac{\delta^2}{\Delta D_t}\right); \qquad F \equiv 2\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \operatorname{ierfc} \frac{n\delta}{\sqrt{D_t \Delta}} + \operatorname{ierfc} \frac{(n+1)\delta}{\sqrt{D_t \Delta}} \right\}.$$

Si la profondeur de pénétration par diffusion, définie, par exemple, à l'aide de l'expression $d = 2{,}4\sqrt{D_t \Delta}$, est plus petite que δ, alors $F \approx (4/\pi)^{1/2}$.

Si $C_0 \neq C_m$, on peut utiliser le modèle présenté plus haut pour la région du voisinage de la frontière, et l'analogie de Reynolds pour la région centrale. En calculant la valeur moyenne C_m à l'aide du profil de concentration de la zone centrale, on obtient

$$(6)\qquad k = \frac{\frac{\tau_0}{\rho}}{\frac{u_m'^2}{u_m} - u_0 + \frac{\tau_0}{\rho}\sqrt{\frac{\Delta}{D_t}}\,\frac{1}{F}},$$

où τ_0 représente la tension tangentielle à la frontière, ρ la masse spécifique, u_m la vitesse moyenne, $u_m'^2$ la valeur moyenne du carré de la vitesse et u_0 la vitesse pour $y = 0$.

3. Des considérations dimensionnelles conduisent à

$$(7)\qquad \Delta \sim \frac{l}{\left(\frac{\tau_0}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}},$$

où l représente l'échelle de la turbulence dans le voisinage de la frontière. Pour des nombres de Reynolds suffisamment grands pour que le mouvement soit turbulent, mais, suffisamment petits pour que les éléments de fluide qui viennent, grâce à la turbulence, en contact avec la frontière n'aient pas une structure turbulente, le coefficient total de diffusion D_t est égal au coefficient de diffusion moléculaire D et l'échelle de la turbulence

dans le voisinage de la frontière est déterminé par la viscosité. Des considérations dimensionnelles conduisent à

$$(8)\qquad (a)\quad l \sim \frac{\nu}{\left(\frac{\tau_0}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}},\qquad (b)\quad \delta \sim \frac{\nu}{\left(\frac{\tau_0}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}}\qquad \text{et}\qquad (c)\quad u_0 \sim \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}},$$

où ν représente la viscosité cinématique. Dans ces conditions, l'équation (5) devient

$$(9)\qquad k \sim \left(\frac{\tau_0}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{D}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} F_1\left(\frac{\nu}{D}\right).$$

Pour des nombres de Reynolds plus grands, chaque élément de fluide qui vient en contact avec la frontière a une structure turbulente. Dans le cas extrême caractérisé par des nombres de Reynolds très grands on peut considérer que

$$(10)\qquad D_l \sim \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}\, l,\qquad \delta \sim l$$

et l'équation (5) conduit à

$$(11)\qquad k \sim \left(\frac{\tau_0}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Remarquons qu'une équation de la forme (11) peut être écrite aussi pour le coefficient de transfert en phase liquide, avec la différence qu'au lieu de ρ il faut prendre la masse spécifique du liquide. La turbulence, à la frontière, dans le film liquide, est provoquée dans ce cas par le mouvement intensif de l'autre fluide.

Remarquons en concluant qu'on peut obtenir des informations concernant les coefficients de transfert de masse, même dans le système biphasique, si l'on connaît les pertes de pression dans le système.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) E. RUCKENSTEIN, *Revue de Chimie*, Bucarest, 8, 1957, p. 749; 9, 1958, p. 689; *Chem. Eng. Science*, 7, 1958, p. 265.
(2) M. H. KISINEVSKY et A. V. PAMFILOV, *Journal Pricladnoi Himii*, 22, 1949, p. 1173.
(3) P. V. DANCKWERTS, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1951, p. 1460.

(*Institut Polytechnique, Bucarest.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'association du pyrrole avec la pyridine et ses dérivés méthylés. Étude par polarisation diélectrique.* Note (*) de MM. **Maurice Gomel** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Pascal.

Une étude des polarisations diélectriques, à 25°, de solutions chlorocarboniques diluées de pyrrole et de diverses pyridines (pyridine, méthyl-4 pyridine, triméthyl-2.4.6 pyridine) a permis de préciser la configuration géométrique des complexes 1 : 1 formés entre la molécule de pyrrole et la molécule de pyridine.

L'étude de la polarisation diélectrique en fréquence moyenne (1 MHz) de solutions diluées, dans un solvant non polaire, chimiquement inerte (tétrachlorure de carbone), de deux composés, A et B, susceptibles de se combiner ou de s'associer, présente un intérêt considérable; elle permet de déceler la formation éventuelle d'un complexe A_nB_m, entre les molécules des deux solutés, de préciser sa structure et de déterminer la constante d'équilibre, K, entre les constituants A et B et le complexe A_nB_m (1). Toutefois la détermination simultanée de la constante d'équilibre K et de la polarisation totale, P_X, du complexe est, dans la plupart des cas, incertaine, et nous avons préféré déduire la valeur de la polarisation P_X du complexe de la valeur de la constante d'équilibre déterminée, dans le même solvant, par examen des spectres infrarouges (2).

Principe de la méthode. — La polarisation spécifique des solutions chlorocarboniques mixtes diluées de deux solutés A et B, définie par l'expression

$$p = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{1}{d},$$

où ε est la constante diélectrique, d la densité, peut être considérée comme additive :

$$p = \frac{s}{m}M_S p_S + \frac{a - x}{m}M_A p_A + \frac{b - x}{m}M_B p_B + \frac{x}{m}M_X p_X.$$

Dans cette dernière équation s, a, b désignent, respectivement, le nombre *initial* de molécules de solvant S, de soluté A (pyrrole), de soluté B (pyridine), de masse moléculaire M_S, M_A et M_B et de polarisation spécifique p_S, p_A et p_B; x est le nombre de molécules de complexe, de formule AB (3), de masse moléculaire M_X et de polarisation spécifique p_X; m, enfin, désigne la masse totale de la solution.

La valeur de x a été déduite de l'expression de la constante d'équilibre : $K = x(a + b + s - x)/(a - x)(b - x)$, déterminée dans le même intervalle de concentrations par spectroscopie infrarouge. Connaissant x, on peut calculer la valeur de la polarisation spécifique du complexe, p_X, à condition de disposer de valeurs convenables des polarisations spécifiques du solvant, S, du pyrrole, A, et de la pyridine, B : pour celles-ci nous

avons adopté, respectivement, la polarisation mesurée sur le solvant en phase liquide; la polarisation extrapolée pour la dilution infinie, calculée par la méthode de Halverstadt et Kumler ([3]), du pyrrole seul en solution chlorocarbonique; la polarisation extrapolée de la même façon de la pyridine seule dissoute dans le tétrachlorure de carbone ([4]) :

Tableau I.

	Polarisation spécifique.	Moment dipolaire (± 0,02 D) (*).
Tétrachlorure de carbone (liquide)	0,18317	(0 D)
Pyrrole	1,255	1,76 D
Pyridine	1,730	2,345
Méthyl-4 pyridine	1,938	2,715
Triméthyl-2.4.6 pyridine	1,166	2,24

(*) 1 D = 10^{-18} C. G. S. é. s.

Nous avons examiné, dans chacun des cas, dix solutions diluées (la concentration en soluté total ne dépassant pas 5 %). Afin de réduire autant que possible l'effet de l'association intrinsèque du pyrrole ([4]) sur la valeur de la polarisation de la solution, nous avons opéré avec un excès de base ($M_B b/m$ = 2 % environ; $M_A a/m$, allant de 0,2 % jusqu'à 2 %), ce qui a pour conséquence une dépolymérisation du pyrrole par action de masse de la pyridine. On a tenu compte dans une certaine mesure de cet effet en extrapolant les valeurs de p_X pour a (nombre de molécules de pyrrole) tendant vers zéro, la valeur de b (nombre de molécules de base) étant maintenue constante.

Les valeurs de p_X ainsi déduites, ainsi que celles du moment dipolaire du complexe, p_X, qui en dérive, sont consignées dans le tableau II.

Tableau II.

Complexe 1:1.	$(M_A + M_B) p_X$.	μ_X.
Pyrrole-pyridine	307 cm³	3,57 ± 0,1 D
Pyrrole-méthyl-4 pyridine	375	3,75 ± 0,1
Pyrrole-triméthyl-2.4.6 pyridine	375	2,97 ± 0,1

Discussion des résultats. — On peut comparer la valeur du moment du complexe trouvée avec celle calculée en admettant, pour celui-ci, une configuration moléculaire rigide axiale (I), où les molécules — entièrement planes ([5]) — de pyridine et de pyrrole sont liées par une liaison hydrogène N—H...N (pyridinique), c'est-à-dire une configuration identique à celle suggérée par Happe ([6]) à la suite d'une étude du système pyrrole-pyridine, en solution cyclohexanique, par résonance magnétique nucléaire : son moment serait, pour les trois complexes cités dans le tableau II, respectivement : 4,10, 4,46 et 4,00 D. De fait, Hulett, Pegg et Sutton ([1]) ont constaté que le moment du complexe 1 : 1, par liaison hydrogène, indol-triméthylamine, n'excède que de 0,08 D le moment calculé

par additivité simple à partir des moments des molécules d'indol et de triméthylamine.

Pour expliquer les valeurs des moments des complexes pyrrole-pyridine observées, une hypothèse supplémentaire semble nécessaire. Un type différent de complexe (II) peut sans doute se former entre les molécules de pyrrole et de pyridine, par établissement d'une « liaison hydrogène » entre la liaison N—H d'une molécule de pyrrole et le système d'électrons π (sextet aromatique) d'une molécule de pyridine. [Ce type de complexe ne peut naturellement pas se former entre une molécule de pyrrole (ou d'indol) et une molécule d'amine aliphatique (comme la triméthylamine.] La forme de ce second complexe est difficile à préciser, car il est difficile de choisir entre un modèle similaire à celui suggéré par Happe (6) pour le dimère du pyrrole, où les deux molécules de pyrrole et de pyridine sont situées dans deux plans parallèles (avec disposition antiparallèle de leur moment respectif), et un modèle où ces deux moments sont perpendiculaires (4). Quoi qu'il en soit, le moment du complexe, de type (II), serait très inférieur à celui du complexe (I).

La proportion relative de complexe (II) serait particulièrement grande dans le cas du système pyrrole-triméthyl-2.4.6 pyridine, comme l'indique la valeur du moment *apparent* du complexe, sans doute à cause de l'encombrement stérique autour de l'atome d'azote pyridinique qui gêne la formation du complexe de type (I).

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) J. R. Hulett, J. A. Pegg et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3901.

(2) M. Gomel et P. Pineau, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2870.

(3) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.

(4) M. Gomel et H. Lumbroso, Recherches en cours.

(5) B. Bak, L. Hansen et J. Rastrup-Andersen, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 2013; B. Bak, D. Christensen, L. Hansen et J. Rastrup-Andersen, *Ibid.*, 24, 1956, p. 720.

(6) J. A. Happe, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 72.

MÉTALLURGIE. — *Sur un cas particulier d'oxydation des alliages réfractaires* Ni-Cr-Co-Mo *à durcissement structural.* Note (*) de Mme **Charlotte Bückle**, Mlle **Frima Malamand** et M. **Jean Poulignier**, présentée par M. Maurice Roy.

Les alliages durcis à base Ni-Cr, de maille cubique à faces centrées, sont, on le sait, particulièrement sensibles à l'écrouissage et peuvent recristalliser dès 700°C. Leurs éléments de durcissement titane et aluminium, ainsi que le chrome, sont particulièrement avides d'oxygène et jouissent d'un coefficient de diffusion élevé. Toute oxydation de la surface écrouie de tels alliages peut donc causer simultanément les phénomènes suivants : restauration ou recristallisation consécutives à l'écrouissage, évolution ou remise en solution de la phase γ' de durcissement, diffusion différentielle des divers éléments appelés vers la surface par la formation de la couche d'oxyde.

Les observations rapportées ici ont été faites sur un alliage industriel de composition : C, 0,3; Cr, 11,4; Co, 19,3; Mo, 4,9; Ti, 1,2; Al, 4,6; Si, 0,3; Fe, 0,3; Zr, 0,08; Ni, reste. Les échantillons ont été oxydés dans l'air calme; mis en four chaud, ils étaient refroidis à l'air après des séjours de durées comprises entre 30 mn et 100 h à des températures échelonnées entre 900 et 1 000°C.

La micrographie révèle des aspects différents suivant l'état d'écrouissage provoqué par le mode de préparation de la surface (*fig.* 1). Après polissage électrolytique, il y a oxydation interne, donc diffusions réciproques de l'oxygène et des constituants métalliques; après l'écrouissage modéré produit par une rectification, il y a simplement formation d'une couche superficielle d'oxyde avec apparition de petits grains dans la zone sous-cutanée. Lorsque l'écrouissage est plus violent, comme c'est le cas d'une surface usinée au tour, la recristallisation est suffisamment intense et profonde pour que puisse encore subsister, malgré l'appauvrissement superficiel, des particules de phase coalescée. Ces particules sont de dimensions suffisantes pour être identifiées à la microsonde Castaing-O.N.E.R.A. comme étant de la phase γ'.

Cette dernière observation doit être rapprochée de celles faites précédemment sur la précipitation discontinue ou sur le phénomène d'apparition de « zones claires » dans lequel, lors de la croissance privilégiée aux joints de grains, la phase de durcissement à l'équilibre se trouve également coalescée [1]. Un rapprochement s'impose encore avec la globulation de la phase γ' signalée dans certains cas de recuits après écrouissage réalisé à cœur [2]. Ainsi lorsque, par traitement thermique, des tensions ou des déformations du réseau conduisent à une recristallisation, au-dessous de la température de remise en solution, il y a coalescence de la phase de

durcissement; de plus, lorsque la cause initiale impose un sens de migration privilégié des joints, celui-ci tend à donner aux précipités coalescés la forme de doigts de gant dirigés vers le front de croissance.

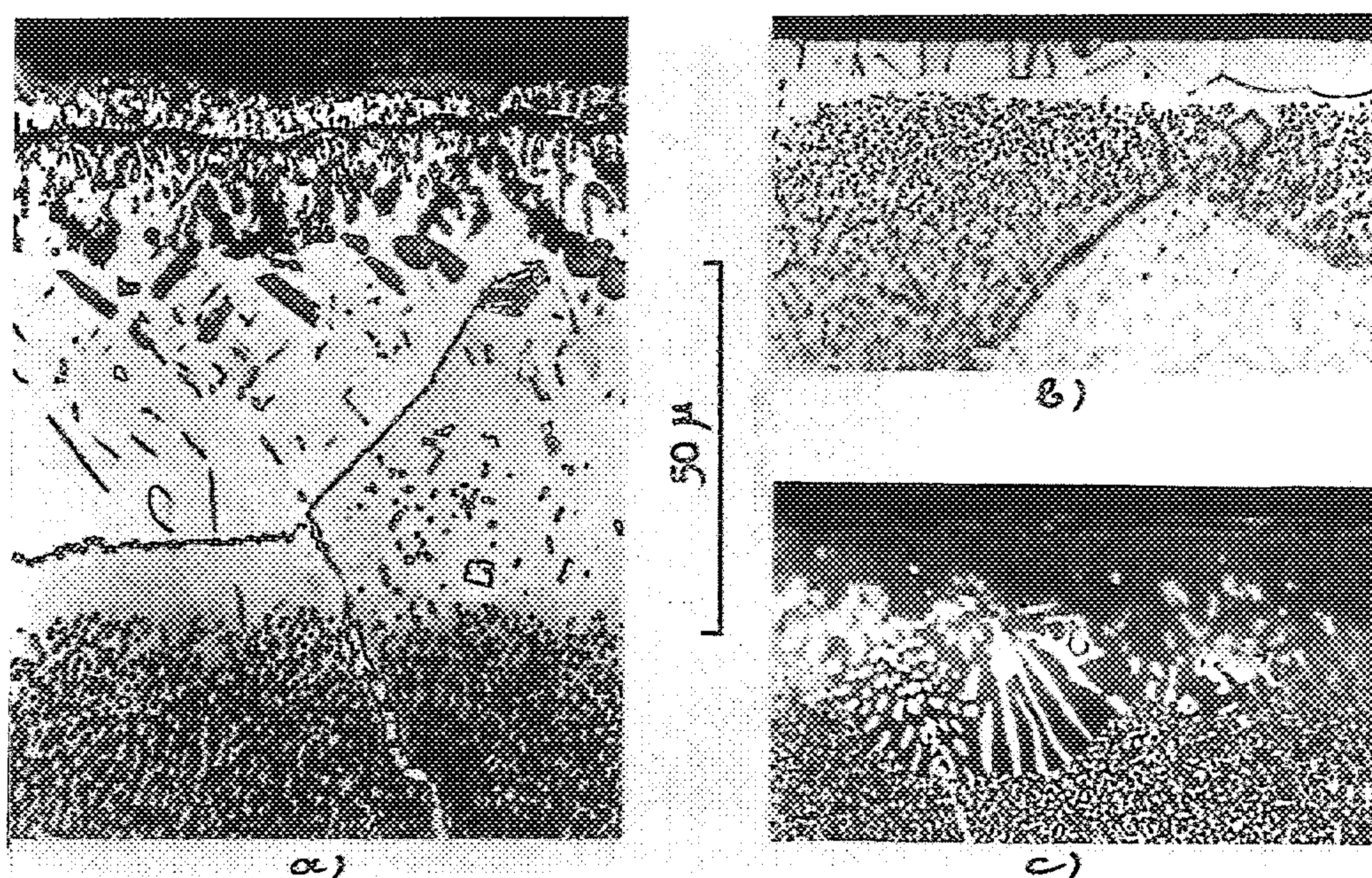


Fig. 1. — Après oxydation de 100 h à 1000°C. Coupe droite. Attaque anodique (G × 700).
a. Surface polie électrolytiquement; *b.* Surface rectifiée; *c.* Surface tournée.

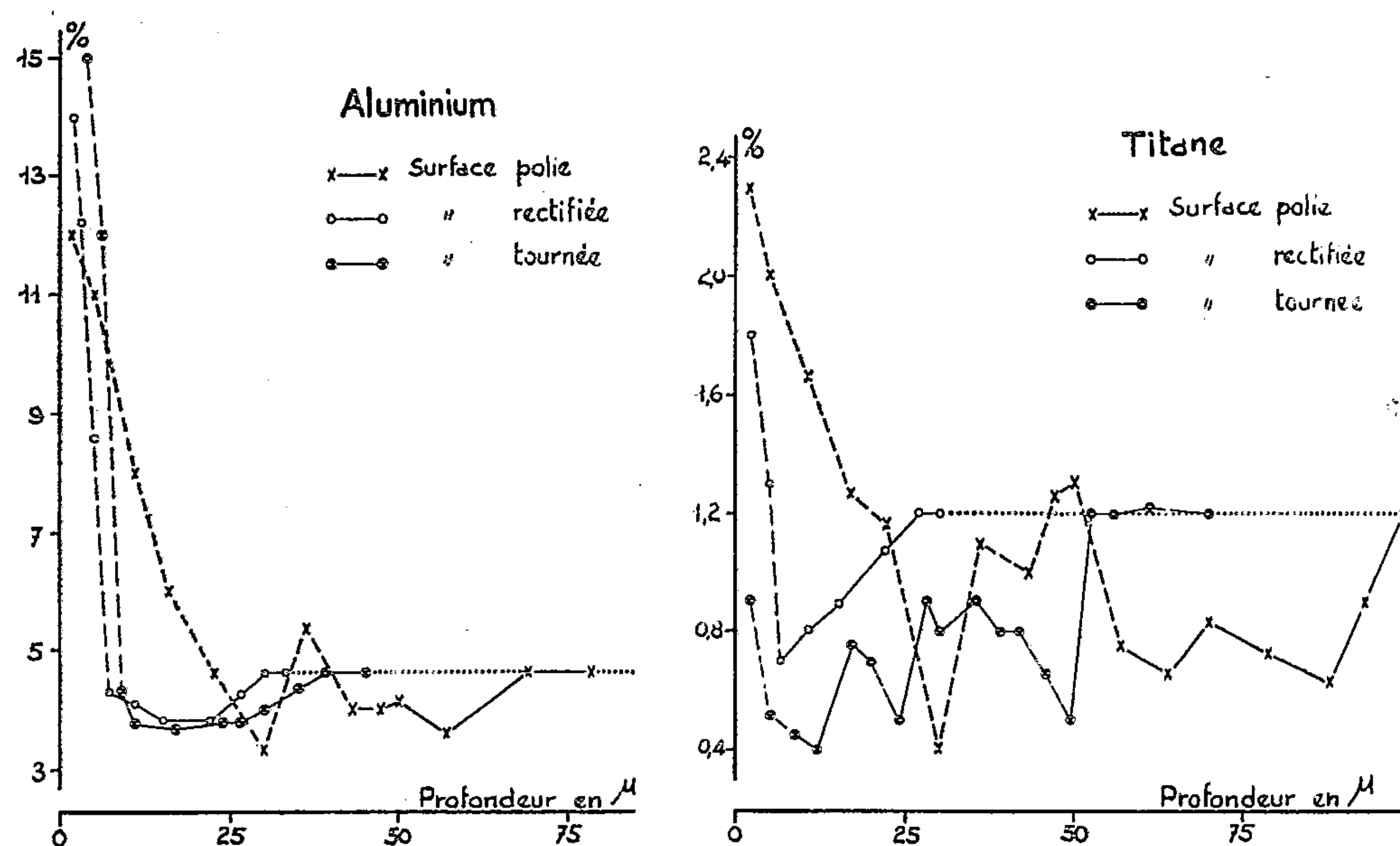


Fig. 2. — Après oxydation de 100 h à 1000°C.
Analyse spectrographique des couches superficielles.

L'analyse spectrographique de couches parallèles à la surface et situées de plus en plus profondément, permet de préciser quantitativement comment se fait la diffusion des différents éléments. La méthode, déjà décrite et employée sur des alliages à bases Ni-Cr et Ni-Cr-Co pour l'étude de la région sous-cutanée appauvrie ([3]), a été étendue à l'analyse des couches métal-oxyde et oxyde. Pour cela, c'est la différence entre l'intensité de la raie spectrale de l'élément à analyser et le noircissement du fond continu contigu à cette raie qui a servi de critère de dosage. Les couches de quelques microns d'épaisseur, analysées au moyen d'une étincelle électrique en surface, sont successivement éliminées par abrasion mécanique dans la région des oxydes et par polissage électrolytique au tampon dans la région métallique. Deux des réseaux des courbes enregistrées sont représentés sur la figure 2. Le chrome et le molybdène ont un comportement analogue à celui de l'aluminium. Pour tous ces éléments, il y a appauvrissement dans la zone sous-cutanée et enrichissement dans la couche d'oxyde. Sous les surfaces polies électrolytiquement, les teneurs sont modifiées beaucoup plus profondément que sous des surfaces écrouies et les variations y sont, en général, beaucoup plus irrégulières, ce qui s'explique par la présence des oxydes identifiés en micrographie.

Le blocage de l'oxydation interne sous les surfaces écrouies est à rattacher à la recristallisation superficielle qui se trouve alors devancer les phénomènes de diffusion. Il peut être dû à une perfection plus grande du réseau recristallisé, perfection qui supprime les hétérogénéités de la matrice favorables à une plus grande vitesse de migration ([4]).

Les effets observés ne sont pas spécifiques de la composition ci-dessus. Des essais effectués sur des alliages voisins montrent que le phénomène, bien que fonction des diverses teneurs, peut se retrouver avec plus ou moins d'intensité dans d'assez larges limites de composition.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) CH. BÜCKLE et J. POULIGNIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2385; *Revue de Métallurgie*, 55, 1958, p. 417.

(2) C. APPERT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1152.

(3) F. MALAMAND et G. VIDAL, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 186; *Recherche Aéronautique*, 56, 1957, p. 47.

(4) A. D. TJUTJUNNIK et C. V. ESTULIN, *Fiz. Metal Metalloved*, 4, 1957, p. 558.

(*O.N.E.R.A., Châtillon-sous-Bagneux.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Séparation de phases dans le système ternaire polyvinylpyrrolidone-eau-acide acrylique.* Note (*) de MM. **Jean Néel** et **Bernard Sébille**, présentée par M. Georges Champetier.

Le mélange, dans un rapport de concentration convenable, d'une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone et d'une solution également aqueuse d'acide acrylique conduit à la formation d'un coacervat. La zone du diagramme triangulaire représentatif de ce système ternaire, dans laquelle le phénomène se produit, est précisée ainsi que l'influence de la masse moléculaire de l'échantillon de polymère.

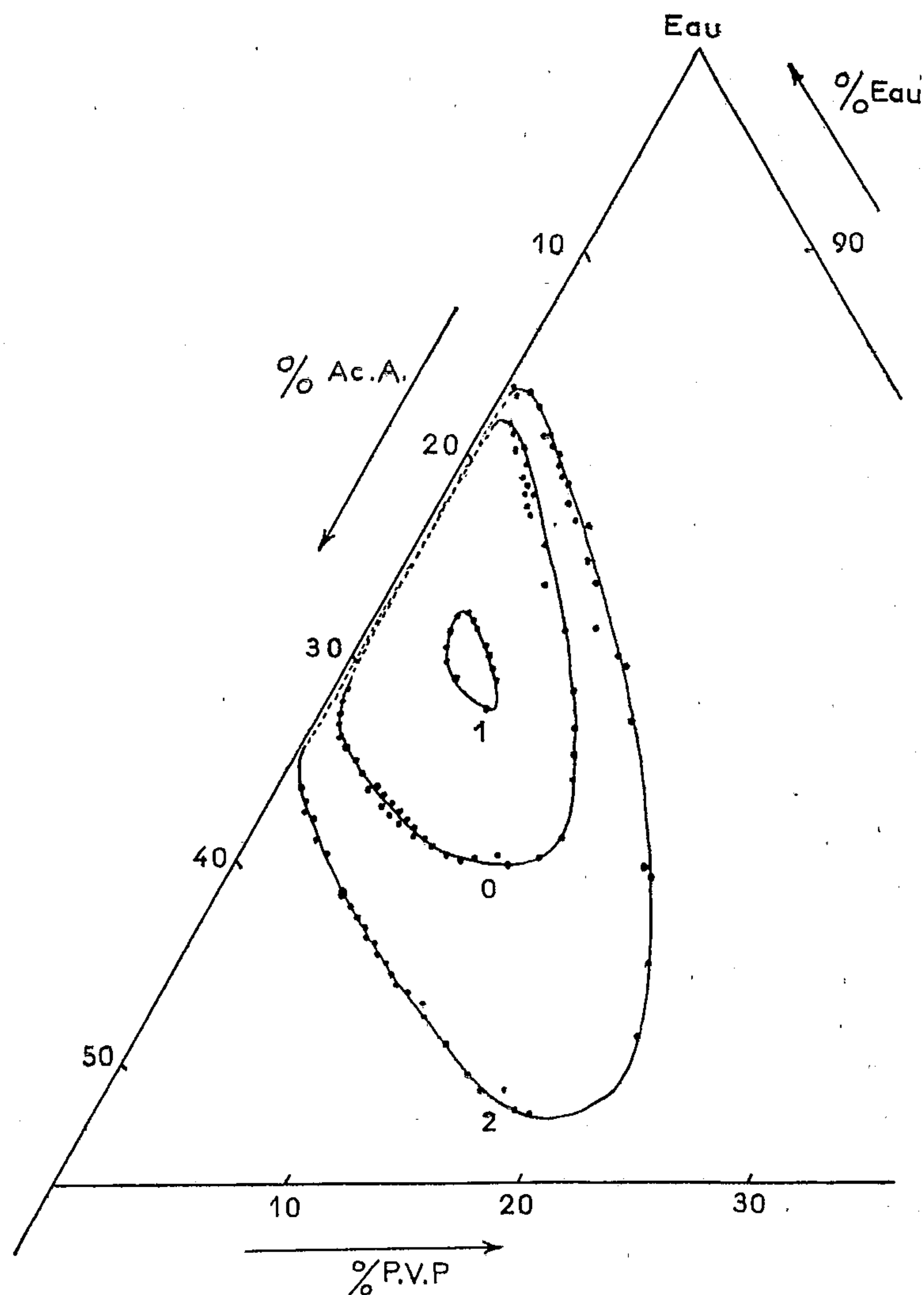
Description qualitative du phénomène. — Lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'acide acrylique pur, à une solution aqueuse contenant 2 % en poids de polyvinylpyrrolidone (échantillon polydispersé dont la viscosité intrinsèque dans l'eau à 25°C est égale à 34,8 $cm^3.g^{-1}$ et dont la masse moléculaire est voisine de 72 000 d'après la formule de Sholtan [1]), on observe les phénomènes suivants : Quand la concentration en acide atteint une valeur égale à 18 % en poids, il apparaît, à température ordinaire, un trouble important et persistant. Après sédimentation, on constate la présence de deux phases liquides séparées par une surface plane horizontale. La couche la plus dense présente une légère teinte et une viscosité supérieure à celle du surnageant. Lorsque la quantité d'acide ajoutée est supérieure à 32 %, le système redevient homogène.

Les deux limites indiquées dépendent de la concentration initiale en polymère, de sa masse moléculaire et de la température à laquelle l'expérience est effectuée.

Détermination du domaine de démixtion (25°C) dans le système ternaire : Polyvinylpyrrolidone ($[\eta]_{25} = 34{,}8$ $cm^3.g^{-1}$) acide acrylique-eau. — *Réactif.* — La polyvinylpyrrolidone a été préparée par polymérisation thermique à 45°C, sans catalyseur, du monomère préalablement rectifié ($É_{15}$ 95°C, n_D^{25} 1,511), en solution dans un mélange acétone-hexane contenant 20 % en volume d'acétone. Dans ces conditions la réaction est lente. Après une vingtaine d'heures de chauffage, le polymère, moins soluble, se sépare sous la forme d'une masse gonflée qui est isolée et séchée. Après pulvérisation, les dernières traces de solvant étranger sont éliminées sous vide à 70°C.

Méthode expérimentale. — Les limites du domaine de coacervation ont été établies par la méthode des points de trouble. Une quantité pesée d'une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone, de concentration connue, est introduite dans un récipient sphérique dont la partie inférieure est prolongée par un renflement en forme de doigt de gant. L'appareil est équipé d'un agitateur mécanique. Deux burettes permettent d'introduire des volumes mesurés d'acide acrylique et d'eau (la première est montée

avec un robinet à membrane de polyéthylène). On note le volume d'acide nécessaire à la formation d'un trouble persistant intense. Celui-ci est redissous par addition d'une quantité mesurée d'eau. Il réapparaît après introduction d'acide et ainsi de suite. La répétition de ces essais permet de localiser la limite supérieure du domaine de coacervation. La branche



inférieure de la courbe peut être tracée en se plaçant initialement dans des conditions voisines de la redissolution dans un excès d'acide acrylique.

Les expériences ont été faites dans un thermostat dont la température a été fixée à 25°C (± 0,2°C).

Dosages. — La concentration initiale de la solution de polyvinylpyrrolidone a été déterminée par extrait sec (précision : 1 %) et les fractions pondérales en eau et en acide déduites des volumes introduits en tenant compte de la densité des deux réactifs.

Résultats. — La surface de coacervation ainsi déterminée est limitée par la courbe 0 de la figure. L'acide acrylique et l'eau étant miscibles en toutes proportions, la limite de démixtion est totalement refermée sur elle-même.

INFLUENCE DE LA MASSE MOLÉCULAIRE DE L'ÉCHANTILLON DE POLYVINYLPYRROLIDONE. — Les mêmes expériences ont été reproduites avec des échantillons de polyvinylpyrrolidone obtenus par fractionnement du polymère polydispersé précédemment utilisé. La surface de la zone de coacervation augmente avec la masse moléculaire. Ces variations sont particulièrement importantes pour des produits de poids moléculaires relativement faibles (inférieurs à 120 000). A titre d'exemple nous avons représenté sur la figure les domaines de démixtion caractéristiques de deux fractions.

Courbe 1 :

Fraction de viscosité intrinsèque, $[\eta]_{25} = 15{,}8\ \text{cm}^3.\text{g}^{-1}$;

Poids moléculaire : 23 000.

Courbe 2 :

Fraction de viscosité intrinsèque $[\eta]_{25} = 84\ \text{cm}^3.\text{g}^{-1}$;

Poids moléculaire : 250 000.

Dans le tableau, nous avons indiqué les limites de coacervation qui caractérisent une série de cinq fractions repérées par leur viscosité intrinsèque dans l'eau à 25°C. Ces valeurs définissent, pour chacun des trois constituants, le plus large intervalle de concentration à l'intérieur duquel la démixtion est susceptible de se produire. Elles sont déterminées par les coordonnées des points de contact, avec les lignes qui limitent les zones de coacervation, des trois couples de tangentes menées parallèlement aux côtés du triangle équilatéral sur lequel le système est représenté.

	Limite (% en poids).					
	Acide acrylique.		Eau.		Polyvinylpyrrolidone.	
$[\eta]_{25}$ (cm^3g^{-1})	Minimum.	Maximum.	Minimum.	Maximum.	Minimum.	Maximum.
15,8	24	26	67,5	72	3,5	7,5
34,8	18	32	60	82	ε	14
45	16,5	34	48	83,5	ε	23
55,3	16,5	35	48	83,5	ε	23
84	16	36	46	84	ε	24

ε = quantité positive très faible de l'ordre de 0,001 %.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) W. SHOLTAN, *Makrom. Chem.*, 7, 1951, p. 209.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Influence des pertes thermiques sur le fonctionnement d'un tube vide de rectification sous reflux total.* Note (*) de M. **Jacques Peuscet**, présentée par M. Paul Pascal.

La détermination du transfert de chaleur le long des parois d'une colonne de rectification permet une caractérisation plus précise du fonctionnement de la colonne.

Les notations utilisées sont :

c, coefficient d'échange thermique avec l'extérieur;
G, débit de vapeur;
L, débit de liquide;
z, cote dans la colonne;
x, titre du liquide;
y, titre de la vapeur;
$H(y)$, enthalpie de la vapeur;
$h(x)$, enthalpie du liquide;
indice B : correspond à la base du tube de rectification;
indice H : correspond au sommet du tube de rectification;
ε, variation relative de débit entre haut et bas de la colonne;
D, débit du distillat de titre x_D;
y^*, titre de la vapeur en équilibre avec le liquide de titre x;
x^*, titre du liquide en équilibre avec la vapeur de titre y;
k, constante;
K_G, coefficient de transfert de masse rapporté à la phase vapeur;
h_1, enthalpie du liquide refluant dans la colonne;
h_2, enthalpie du liquide sortant en bas de la colonne;
N_1, nombre d'unités de transfert pour le débit $(G_B)_1$ et pour $c \neq 0$;
N_0, nombre d'unités de transfert pour le débit $(G_B)_1$ et pour $c = 0$.

Si le tube de rectification fonctionne en régime adiabatique l'écriture du bilan thermique permet de constater que :

$$G(H - h) = k, \tag{1}$$

k étant une constante. Or le titre y étant variable le long du tube $H(y) - h(y)$ pourra varier et le débit G également; mais en général, pour une colonne peu efficace, cette variation est de l'ordre de quelques pour-cent et peut être négligée. On peut donc repérer le débit de fonctionnement en un point quelconque du tube et en particulier en bas du tube, ce qui est plus commode.

1. *Influence de la non-adiabaticité sur le débit.* — Il y a deux causes indépendantes génératrices de fuites thermiques sur une colonne :

a. si le liquide est refroidi par le réfrigérant au-dessous du point d'ébullition commençante, le reflux liquide joue le rôle d'une douche froide sur la vapeur qui monte dans le tube. Il en résulte que le débit de matière est beaucoup plus faible en haut du tube qu'en bas. En supposant que cette

cause agit seule, nous pourrons appliquer l'équation (1) au tube puisque la fuite thermique n'a lieu qu'au réfrigérant; on obtient

$$G_H = G_B \frac{H(y_B) - h_2}{H(y_H) - h_1}.$$

On remarque que G_H n'est jamais nul si $G_B \neq 0$. Or expérimentalement on constate, si la protection thermique n'est pas parfaite, que G_H s'annule pour un débit, en bas du tube, appelé $(G_B)_{\lim}$;

b. L'annulation de G_H est due aux pertes thermiques latérales, que l'on suppose en première approximation régulièrement réparties le long du tube. On définira donc un coefficient de perte c tel que :

$$G(z) = G_B - c.z. \tag{2}$$

Soit $(G_H)_{\lim}$ le débit qui correspond en régime adiabatique à $(G_B)_{\lim}$. Les pertes latérales provoquent la condensation d'une quantité de vapeur correspondant au débit

$$(G_H)_{\lim} = \frac{H(y_B) - h_2}{H(y_H) - h_1}(G_B)_{\lim}.$$

Les deux phénomènes décrits ci-dessus étant simultanés dans la réalité, la variation relative de débit sera :

$$\varepsilon = \frac{G_B - G_H}{G_B} = \frac{[H(y_H) - H(y_B)] + h_2 - h_1}{H(y_H) - h_1} + \frac{H(y_B) - h_2}{H(y_H) - h_1}\frac{(G_B)_{\lim}}{G_B}.$$

Si l'on suppose constantes les quantités H, h, $(G_B)_{\lim}$ quand G_B varie, la fonction $\varepsilon = f(G_B)$ est représentée par une hyperbole. Si l'on fait varier le seul réchauffage du reflux liquide, le terme h_1 varie et l'on a un faisceau d'hyperboles (*fig.* 1). Si l'on envisage des calorifugeages latéraux plus ou moins efficaces, on obtient un autre faisceau (*fig.* 2).

En cas de fonctionnement non adiabatique de l'appareillage, il sera nécessaire, pour avoir des résultats comparables entre eux, d'utiliser la méthode de correction décrite ci-après pour évaluer les valeurs correspondant au fonctionnement adiabatique à partir des résultats expérimentaux.

2. *Influence de la non-adiabaticité sur l'efficacité globale d'une colonne.* — On suppose que l'équation (2) est applicable, c'est-à-dire ou bien que le reflux liquide est introduit à sa température de vaporisation grâce à un réchauffage, ou bien que la perte globale peut en première approximation être considérée comme constante le long de la colonne. En prenant, comme Chahvekilian [1] le cas général où il y a un débit D de distillat, le bilan massique s'écrit

$$G - L = D, \tag{3}$$

$$Gy - Lx = Dx_D. \tag{4}$$

L'équation du transfert de matière s'écrira, si l'on tient compte de la condensation de la vapeur dans le cas des pertes thermiques ($c > 0$) ou de la vaporisation du liquide dans le cas d'apports thermiques ($c < 0$) :

$$(5') \qquad (c>0)\,\frac{d}{dz}(Gy) = K_G(y^* - y) - cx^*,$$

$$(5'') \qquad (c<0)\,\frac{d}{dz}(Gy) = K_G(y^* - y) - cy^*.$$

La résolution de ce système d'équations (2), (3), (4) et (5) a été faite sur les valeurs numériques correspondant à notre système expérimental par une machine automatique au Centre de Calcul automatique de Nancy. Les résultats obtenus ont été traduits sur quatre graphiques analogues à celui représenté sur la figure 3.

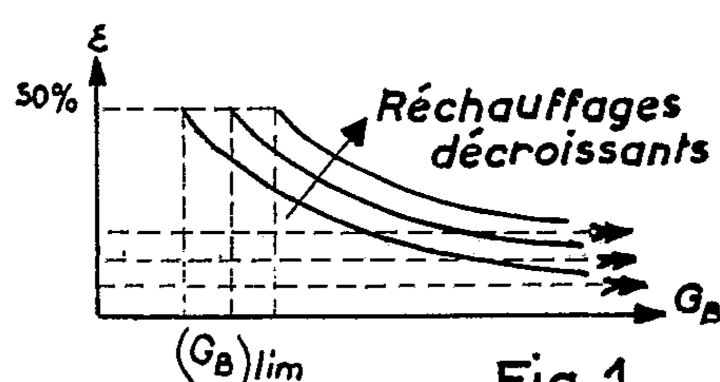


Fig. 1

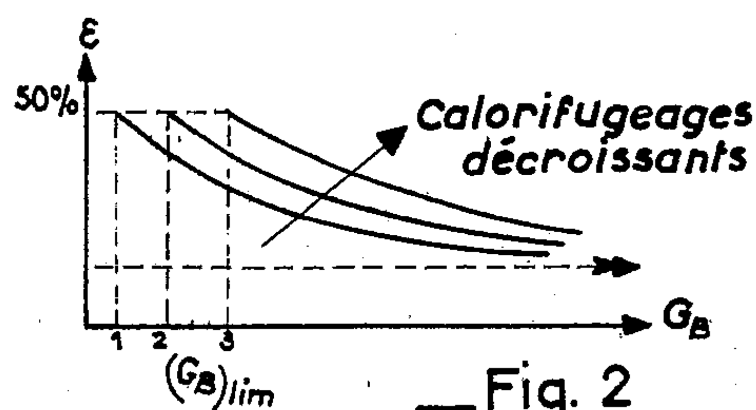


Fig. 2

COURBES $N_G = f(c)$
Taux de reflux $D = 0$

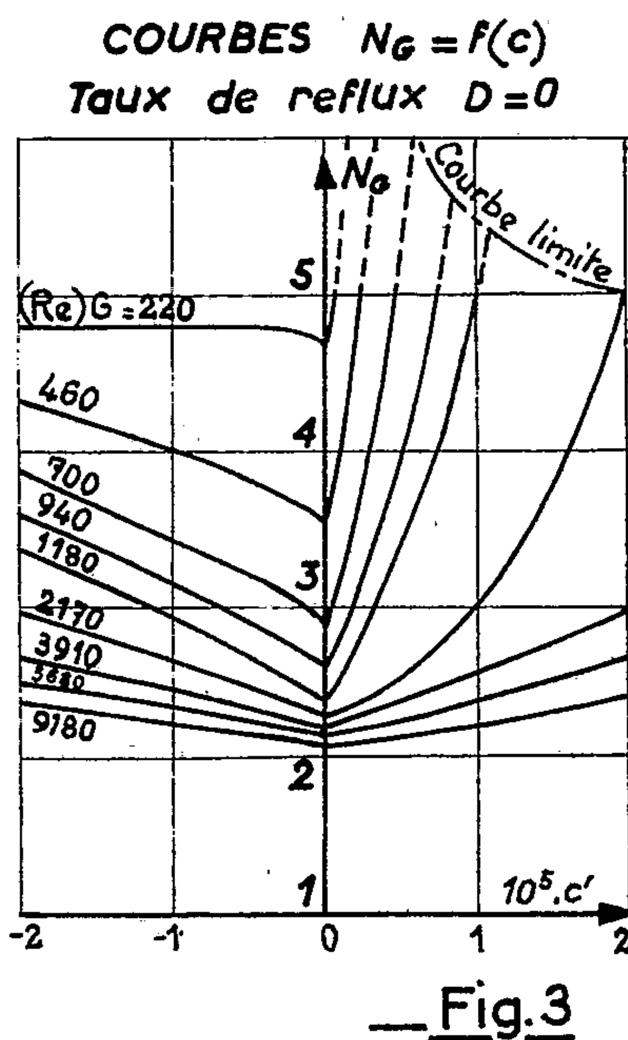


Fig. 3

Si l'on mesure expérimentalement le débit $(G_B)_{lim}$, on en déduira c par l'équation (2) : $c = (G_B)_{lim}/Z$. Ayant ainsi repéré les conditions thermiques de l'expérimentation, on connaîtra le rapport N_1/N_0 pour chaque débit G_B lu. On pourra donc passer du résultat expérimental brut au résultat correspondant au fonctionnement adiabatique.

(*) Séance du 3 mai 1961.
(1) E. CHAHVEKILIAN, *Thèse*, Paris, 1956.

(*Centre de Recherches de Chimie de l'École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la réaction sur l'eau des poudres de fer préparées par réduction des oxydes ferriques.* Note (*) de M. **Jacques Hui**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réaction, dans la période initiale, s'effectue avec une vitesse maximale et conduit à Fe_3O_4 pour un pH optimal de l'eau; si elle débute par une attaque acide du métal, il y a formation transitoire de Fe $(OH)_2$, l'acidité pouvant provenir des ions SO_4^{--} et Cl^- fixés sur le fer et provenant des sels ferriques initiaux.

Nous avons montré antérieurement (1) que la réactivité vis-à-vis de l'air et vis-à-vis de l'eau des poudres de fer, obtenues par réduction à basse température d'oxydes ferriques, dépendait du mode de préparation de ces oxydes et plus spécialement de l'anion du sel ferrique utilisé. Aussi pour rappeler l'origine du métal, nous désignons par Fe_A, Fe_B, Fe_C les fers provenant respectivement : du nitrate (Fe_A), du sulfate (Fe_B), du chlorure (Fe_C).

La présente Note est relative à l'étude de la période initiale de la réaction du fer sur l'eau, étude poursuivie à la suite d'observations déjà décrites, à savoir dans le cas où le métal provient d'un chlorure :

a. présence dans l'eau après réaction d'ions Cl^-;

b. formation de Fe $(OH)_2$ en quantité notable au début de la réaction.

Les mêmes oxydes que précédemment sont utilisés : ils sont réduits par l'hydrogène à 400° sous pression atmosphérique pendant 9 h. La réaction du fer sur l'eau, réalisée à 80° en atmosphère inerte, est interrompue lorsque la pression d'hydrogène dégagé p_{H_2} atteint 40 mm environ, pour 1 g de métal mis en jeu (conservé et manipulé sous vide ou sous azote).

On trace les courbes $p_{H_2} = f(t)$ (*fig.* 1) (p_{H_2} est ramenée à 0° et à 1 g de fer pur); durant la période initiale de la réaction, un accident très marqué est visible sur la courbe C relative à Fe_C; il est beaucoup moins net sur la courbe B, (Fe_B), et n'apparaît pas sur la courbe A, (Fe_A).

Les pH en fin d'expérience sont égaux à 6,5-7 pour Fe_C, 8,5-9 pour Fe_B et 9,5 pour Fe_A. Les diagrammes X des produits obtenus présentent toujours les raies de Feα et de Fe_3O_4 et, en plus, les raies de Fe $(OH)_2$ dans le cas de Fe_C; l'eau contient alors, après réaction, des ions Cl^-.

Au début de l'expérience, la variation particulière de la pression d'hydrogène et la formation de Fe $(OH)_2$ semblent donc liées à une acidité plus grande du milieu, très nette lorsque des ions Cl^- sont présents.

Deux expériences ont alors été effectuées avec Fe_A et de l'eau acidifiée par HCl (pH initial, pH_i 2,5) et SO_4H_2 (pH_i 4,2). Les courbes A_3 (HCl) et A_2 (SO_4H_2) présentent un accident analogue à celui signalé ci-dessus, cependant qu'on observe, dans cette période initiale, la formation de Fe $(OH)_2$; ensuite la réaction se poursuit avec une vitesse d'autant plus grande que le pH_i est plus élevé. Après 24 h de réaction les pH sont

respectivement égaux à 6,2 et 9,3; les courbes $p_{H_2} = f(t)$ (*fig.* 2) se terminent par un semi-palier dont l'ordonnée est d'autant plus élevée que le pH_i est plus faible; de cette ordonnée on déduit la valeur de la réactivité mesurée par le pourcentage d'oxygène recombiné à 1 g de fer pur, soit 17,9 % (A_3) et 14,6 % (A_2) alors que dans les conditions normales (eau fraîchement bouillie dans un récipient en pyrex et dégazée, pH ≠ 9), la valeur est de 11,5 % (A_1); les réactivités du fer pour une oxydation à l'état Fe_3O_4 ou Fe_2O_3 sont respectivement : 38,2 et 43 %.

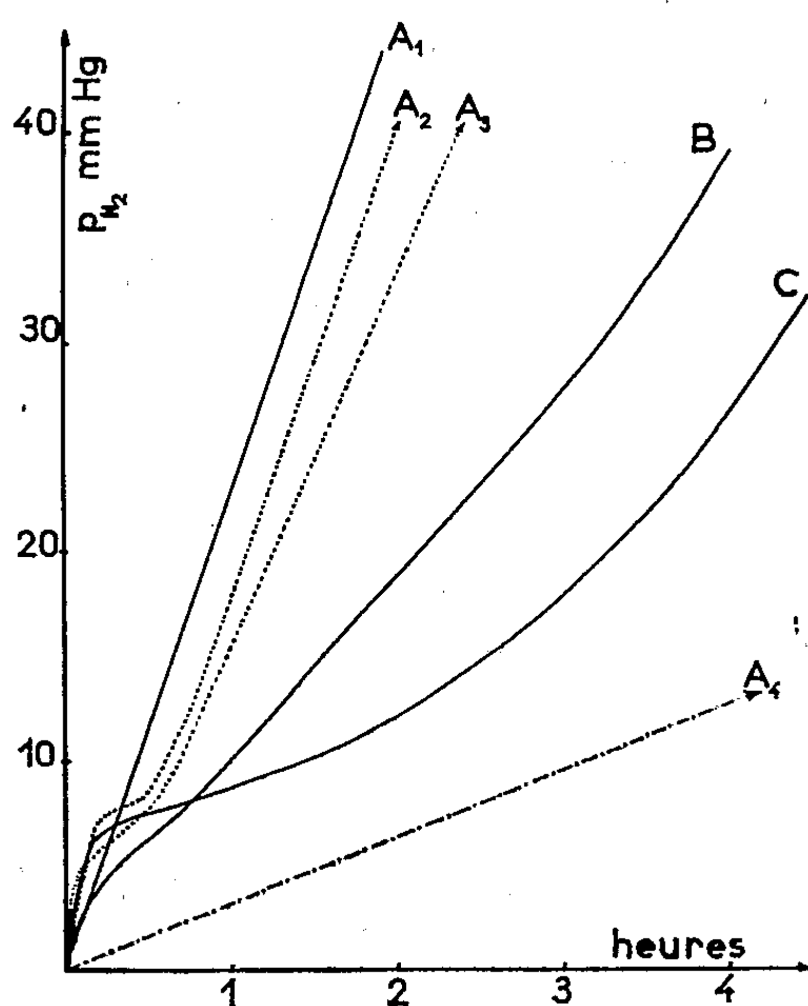


Fig. 1.

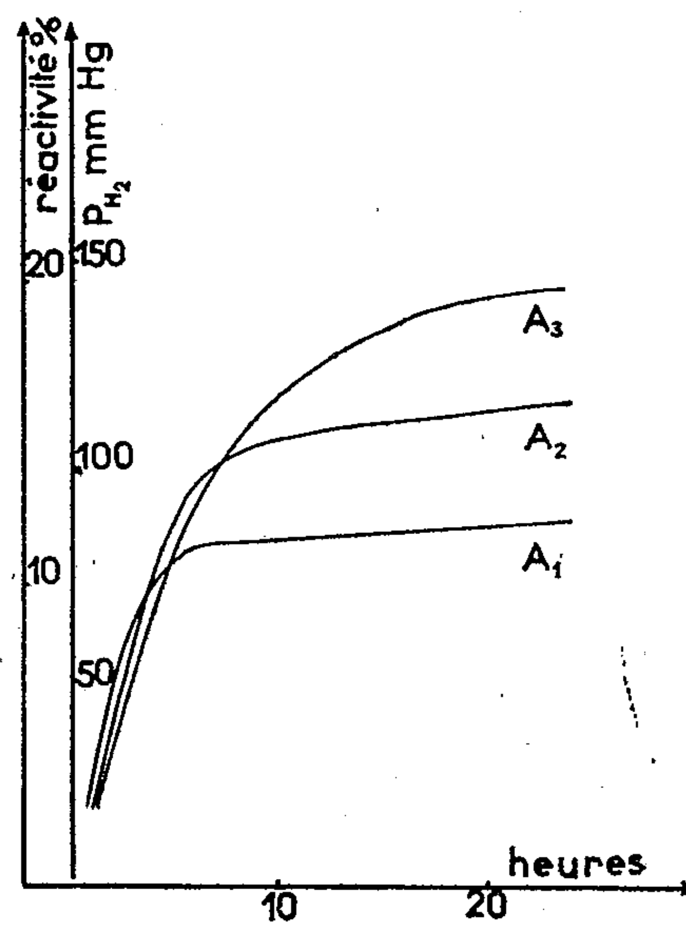


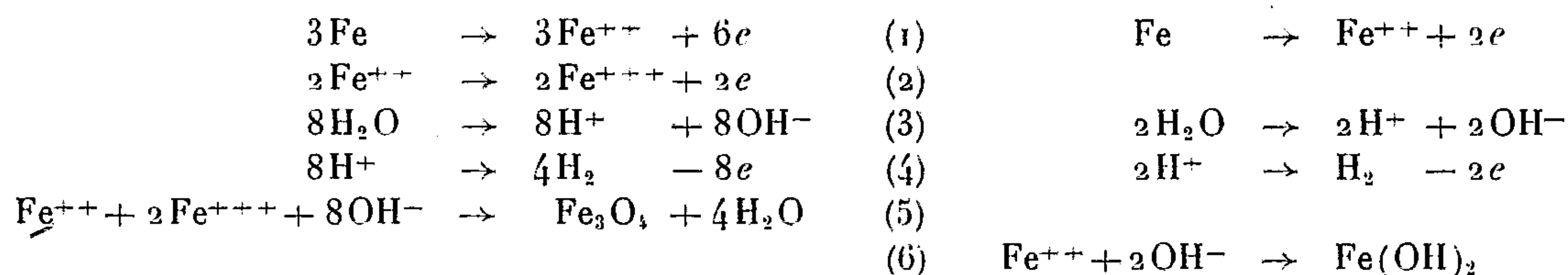
Fig. 2.

A_1 :	Fer	provenant	d'un	nitrate	pH_i 9.
A_2 :	Fer	»	»	»	pH_i 4,2.
A_3 :	Fer	»	»	»	pH_i 2,5.
A_4 :	Fer	»	»	»	pH_i 12.
B :	Fer	»	»	sulfate	pH_i 9.
C :	Fer	»	»	chlorure	pH_i 9.

Une expérience analogue a été faite avec une solution diluée de potasse (pH_i ≠ 12) et du fer Fe_A; la courbe A_4 correspondante est régulière; la réaction a lieu avec une faible vitesse et conduit à un mélange de Fe α et de Fe_3O_4 sans qu'on observe la formation intermédiaire de Fe $(OH)_2$.

Des faits précédents il résulte que si le pH de l'eau d'attaque n'est pas modifié par les ions apportés par le fer mis en jeu la vitesse de la réaction est maximale; mais si le pH devient légèrement acide, la vitesse est plus faible et il y a formation transitoire de Fe $(OH)_2$. Une interprétation peut être tentée à l'aide du mécanisme envisagé par Schikorr [2] et représenté

par les équations (1) à (5); nous le complétons par les équations de formation de $Fe(OH)_2$.



$$3Fe \rightarrow 3Fe^{++} + 6e \quad (1) \qquad Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$$
$$2Fe^{++} \rightarrow 2Fe^{+++} + 2e \quad (2)$$
$$8H_2O \rightarrow 8H^+ + 8OH^- \quad (3) \qquad 2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH^-$$
$$8H^+ \rightarrow 4H_2 - 8e \quad (4) \qquad 2H^+ \rightarrow H_2 - 2e$$
$$Fe^{++} + 2Fe^{+++} + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \quad (5)$$
$$(6) \qquad Fe^{++} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

Dans tous les cas, l'attaque du fer par l'eau en l'absence d'oxygène débuterait par la réaction (1) dont la vitesse durant la phase initiale apparaît très grande lorsque le milieu est légèrement acide. La réaction (5) de formation de Fe_3O_4 qui met en jeu un grand nombre d'ions (OH^-) serait, au contraire, favorisée par un milieu basique. Il est donc normal d'observer l'existence d'un pH optimal pour lequel la vitesse est maximale.

L'attaque initiale en milieu acide [réaction (1)] provoque un afflux considérable d'ions Fe^{++}, consommés lentement par les réactions (2) et (5), ce qui explique la précipitation de $Fe(OH)_2$, dont le produit de solubilité est atteint [réaction (6)], au moins au début de la réaction. Lorsque l'attaque acide ralentit (croissance rapide du pH) et qu'au contraire la réaction (5) s'accélère, la courbe traduisant l'ensemble des phénomènes présente une inflexion.

En milieu basique, par contre, la réaction globale subit un net ralentissement par suite de la faible vitesse de la réaction (1) et $Fe(OH)_2$ ne peut apparaître, les ions Fe^{++} étant instantanément consommés par les réactions (2) et (5).

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) J. Hui, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1325.

(2) G. Schikorr, *Z. Elektrochem.*, 35, 1929, p. 65-70.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Produits de substitution des métaux hexacarbonyles par des molécules à phosphore trivalent. Isoméries cis-trans.* Note (*) de MM. **René Poilblanc** et **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

On présente un tableau des dérivés obtenus par réaction directe des hexacarbonyles sur des molécules à phosphore trivalent. L'existence des isomères cis et trans des dérivés disubstitués et trisubstitués est établie dans presque tous les cas étudiés. Un premier dérivé tétrasubstitué est également isolé.

Un certain nombre de composés $M(CO)_{(6-n)}L_n$ ($n \leq 3$), dérivés des chrome, molybdène et tungstène carbonyles $M(CO)_6$ et d'une molécule L à phosphore trivalent ont été isolés ces dernières années. La préparation de tels composés peut s'effectuer *indirectement* à partir des dérivés déjà substitués des hexacarbonyles [1], [3], [4], [5]. Citons notamment les synthèses des dérivés cis $Mo(CO)_3L_3$ avec $L = P(C_6H_5)_3$, [3], [4]; $PCl(C_6H_5)_2$ [3]; $PCl_2C_6H_5$ [3]; PCl_3 [3], et du dérivé de configuration non précisée $Mo(CO)_3[P(OC_6H_5)_3]_3$ [5]. Les réactions *directes* ont déjà permis la préparation des dérivés $M(CO)_5P(C_6H_5)_3$ [6] avec M = Cr, Mo, W, et $M(CO)_4[P(C_6H_5)_3]_2$ [6] avec M = Cr, Mo, W, et de la série des dérivés $Cr(CO)_{(6-n)}[P(OC_6H_5)_3]_n$ [5] avec $n = 1, 2, 3$ (configurations des di- et trisubstitués non précisées). Par réaction directe également furent obtenus les monosubstitués $M(CO)_5P(C_2H_5)_3$ [7] (M = Cr, Mo, W) et les disubstitués $M(CO)_4[P(C_2H_5)_3]_2$ [7] cis et trans (M = Mo, W).

Cette étude des réactions directes commencée avec l'éthylphosphine a été étendue à une série de ligands L choisis : trichlorure de phosphore, phosphites et phosphines alkyliques et aryliques, dihalogénophosphites et -phosphines. Les réactions $M(CO)_{(6-n)}L_n + L \rightarrow M(CO)_{(5-n)}L_{(n+1)} + CO$ ($n = 0, 1, 2, 3$) ont été suivies par observation du dégagement gazeux d'oxyde de carbone et par spectrographie infrarouge.

Toutes les réactions ont été observées en l'absence d'excitation lumineuse particulière. Pour obtenir une vitesse notable de réaction du métal hexacarbonyle ($n = 0$) il faut porter les réactifs à une température voisine de 70° C. On peut rattacher les réactions observées à deux types extrêmes.

Réactions à stades séparés : A 70° C le dégagement d'oxyde de carbone s'arrête lorsqu'il correspond à 1/6 du CO potentiel du métal hexacarbonyle; il ne reprend que lorsque la température est portée à environ 100° C. Ce type est celui des réactions avec les phosphines alkyliques.

Réactions à stades non séparés : A 70° le dégagement d'oxyde de carbone atteint 3/6e du CO potentiel sans présenter de paliers intermédiaires nets. A ce type se rattachent les réactions avec le trichlorure de phosphore. Les autres ligands ont un comportement intermédiaire.

Ces résultats qualitatifs soulignent l'analogie de comportement des hexacarbonyles et du nickel carbonyle [8]. Le tableau ci-dessous résume l'état actuel de l'étude effectuée avec le molybdène carbonyle. Une vingtaine de dérivés (●) ont été isolés, analysés et caractérisés par les spectres d'absorption infrarouge de leurs solutions dans le cétane. On a pu également mettre en évidence des composés (○) par comparaison des spectres d'absorption des solutions des mélanges réactionnels dans le cétane et des spectres de dérivés homologues purs.

Dérivés $Mo(CO)_{(6-n)}L_n$.

L...	PR₃.			P(OR)₃.					
n	R=C_2H_5.	CH_3.	C_6H_5.	C_2H_5.	CH_3.	C_6H_5.	PBr_2CH_3.	$PCl_2OC_2H_5$.	PCl_3.
1	●	○	●	○	●	●	○	○	●
2. cis	●	○	●	○	○	○	○	○	○
2. trans	●	○	●	●	●	●			○
3. cis	●	●	●	●	●	●	○	○	●
3. trans	○	○		●	○	●			○
4					●				

La plupart des dérivés isolés sont solides à la température ordinaire et les points de fusion s'élèvent avec le degré de substitution. Toutefois les dérivés $Mo(CO)_5P(OCH_3)_3$, $Mo(CO)_5P(OC_2H_5)_3$ et $Mo(CO)_5P(C_2H_5)_3$ sont liquides. Les dérivés supérieurs des triméthyl- et triéthylphosphites présentent des états amorphes vitreux. Tous ces composés sont sensibles à l'oxydation et à la lumière, l'état solide provoquant le plus souvent une nette stabilisation.

Une partie importante du travail a été consacrée à la mise en évidence des isoméries cis-trans :

Isomérie cis-trans des dérivés disubstitués. — La préparation des bis-(triéthylphosphine) tétracarbonyle molybdène cis et trans a déjà été signalée [7]. Leurs configurations ont été établies d'après le nombre de bandes d'absorption qu'ils présentent dans l'infrarouge vers 5 μ. L'analyse radiocristallographique a confirmé la configuration du dérivé trans [9]. Dans tous les cas étudiés depuis, l'existence des deux isomères a pu également être mise en évidence.

Isomérie cis-trans des dérivés trisubstitués. — En supposant que les dérivés $M(CO)_3L_3$ conservent une structure octaédrique, on doit envisager l'existence de deux isomères cis et trans respectivement de symétrie $\mathcal{C}_{3v}$ et $\mathcal{C}_{2v}$. On peut donc prévoir deux fréquences fondamentales d'extension C—O actives en infrarouge pour les dérivés cis, trois fréquences étant de même prévisibles pour le dérivé trans.

Nous avons tout d'abord préparé à partir du triméthyl-1.3.5 benzène tricarbonyle molybdène [2] une série de nouveaux dérivés trisubstitués. Ces réactions s'effectuant à température ordinaire, on peut présumer que la configuration cis des groupements carbonyle du dérivé arène carbonyle

est conservée dans les dérivés M $(CO)_3L_3$. Les dérivés obtenus avec le trichlorure de phosphore ([3]), les phosphines et les dérivés halogénés du tableau présentent effectivement deux très fortes bandes d'absorption dans l'infrarouge vers 5 μ. Dans le cas des dérivés des phosphites la bande de plus basse fréquence se trouve dédoublée. L'homogénéité des résultats permet de considérer ce dédoublement comme une anomalie qui n'infirme pas la configuration cis proposée. Par ailleurs, on peut dans le cas du triéthylphosphite obtenir par voie directe et isoler par cristallisation un solide blanc dont l'analyse correspond à la formule $Mo(CO)_3[P(OC_2H_5)_3]_3$ (calculé %, C 37,17; P 13,57; H 6,64; trouvé %, C 36,52; P 14,38; H 6,65). Dans la région de 5 μ il présente trois bandes d'absorption distinctes de celles du dérivé cis. Il s'agit donc du *trans*-tris-(triéthylphosphite) tricarbonyle molybdène. L'étude infrarouge de tous les mélanges au stade de trisubstitution obtenus par voie directe avec les ligands du tableau permet de présumer de même l'existence des deux isomères.

A côté des isoméries cis-trans, signalons la synthèse par voie directe d'un premier dérivé *tétrasubstitué* du molybdène carbonyle par un ligand monodentate : le *cis*-tétrakis (triéthylphosphite) dicarbonyle molybdène (calculé %, C 29,6; P 19,1; H 5,66; trouvé %, C 29,7; P 18,9; H 5,7). Enfin cette étude a été transposée partiellement aux chrome et tungstène carbonyles. Ils présentent généralement une réactivité moindre.

Tous les composés préparés ont été caractérisés par les spectres infrarouges de leurs solutions dans le cétane. L'étude vibrationnelle infrarouge et Raman des liaisons C—O dans ces divers substitués fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 8 mai 1961.

([1]) H. Behrens et W. Kleck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 292, 1957, p. 151.
([2]) M. C. Whiting et B. Nicholls, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 152.
([3]) E. W. Abel, M. A. Bennett et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. G. B.*, 1959, p. 2323.
([4]) W. Hieber, K. Englert et K. Rieger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 300, 1959, p. 295.
([5]) C. N. Matthews, T. A. Magee et J. H. Wotiz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2273.
([6]) W. Hieber et J. Peterhans, *Z. Naturforsch.*, 14 *b*, 1959, p. 462.
([7]) R. Poilblanc et M. Bigorgne, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1064.
([8]) M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1986.
([9]) M. Huber et R. Poilblanc, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 1019.

(*Laboratoire de Chimie minérale, E.N.S.C.P.,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des états d'hydratation de l'aluminate de calcium hexagonal* $4CaO, Al_2O_3, 13H_2O$. Note (*) de MM. **Pierre Barret**, **François Lavanant** et **Raymond Rabot**, présentée par M. Louis Hackspill.

Nous avons entrepris une étude des aluminates de calcium hydratés en raison du rôle important qu'ils jouent dans la prise des ciments. Les trois aluminates hexagonaux actuellement bien définis peuvent être préparés avec un grand degré de pureté à partir des ciments alumineux. La structure de l'un d'eux, l'aluminate $4CaO, Al_2O_3, 13H_2O$ apparenté à l'hydrocalumite, fait l'objet de la présente Note.

Deux formes structurales ont été proposées pour cet aluminate. Tilley, Megaw et Hey, se basant sur leur étude de l'hydrocalumite [1], proposent une structure formée par des couches de $Ca(OH)_2$ dans lesquelles un ion Ca^{2+} sur trois est remplacé par H_2O. Les ions Al^{3+}, les groupes hydroxyles et les molécules d'eau restants seraient situés entre ces couches. Cette structure rend compte de la facilité de ségrégation de $Ca(OH)_2$.

D'autre part F. G. Buttler, L. S. Dent Glasser et H.F.W. Taylor [2] après une étude minutieuse des paramètres cristallins excluant le remplacement des ions Ca^{2+} par des molécules d'eau trop grandes suggèrent que l'élément structural est seulement une couche épaisse octaédrique dans laquelle les trois sites octaédriques de l'élément structural seraient vraisemblablement occupés par $2Ca^{2+} + 1Al^{3+}$. Un groupement hydroxyle et toutes les molécules d'eau se trouveraient en dehors de la couche octaédrique.

Les recherches que nous avons effectuées sur cet aluminate nous permettent d'apporter un certain nombre d'arguments en faveur de la structure envisagée par ces derniers auteurs. Nous avons pu établir les isothermes d'hydratation et de déshydratation de $4CaO, Al_2O_3, 13H_2O$ par une méthode gravimétrique. Le dispositif expérimental est constitué par une balance à hélice de quartz à enregistrement graphique [3] convenablement thermostatisée. La robinetterie d'introduction des gaz et le manomètre à mercure étant également thermostatisés, les pressions de vapeur d'eau comprises entre 10^{-5} mmHg et 600 mm peuvent être maintenues à l'intérieur de l'appareillage sans condensation locale.

Grâce au dispositif ainsi réalisé, nous avons suivi, à différents paliers de température, les variations de masse d'un échantillon d'aluminate en fonction du rapport P/P_0 de la pression de vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante à la température considérée.

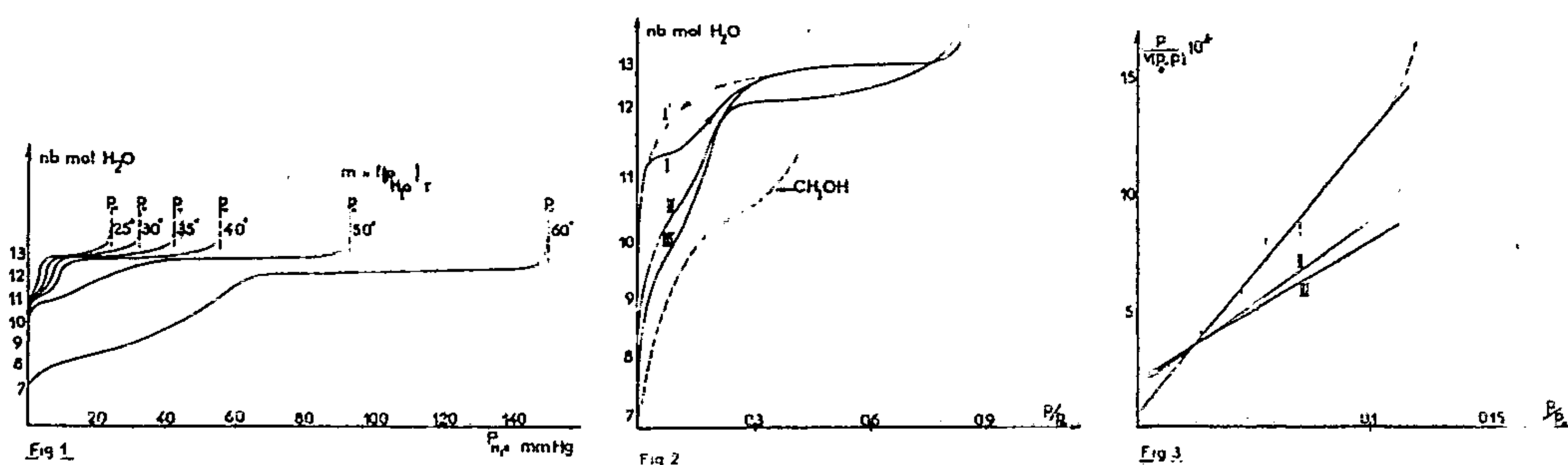
Les courbes d'hydratation obtenues (*fig.* 1) rappellent par leur forme les isothermes du type IV dont rend compte la théorie de Brunauer, Emett et Teller. Les courbes de la figure 1, ont été obtenues après une déshydratation dans le vide par piégeage dans l'air liquide à la même température.

On constate que tant que la température de déshydratation reste inférieure à 50°, toutes les isothermes aboutissent à un palier au voisinage de $13H_2O$. La vitesse de réhydratation est grande, l'équilibre pour chaque pression étant obtenu en moins de 20 mn sur un échantillon de 50 mg.

Au-delà de cette durée, on n'observe plus de variation de masse, même après 48 h d'expérience. Les équilibres sont atteints beaucoup plus rapidement en début de courbe.

La vitesse de réhydratation diminue lorsque la déshydratation préliminaire a eu lieu à une température de plus en plus élevée entre 50 et 90°C. Simultanément, on constate un affaissement progressif du palier initialement situé à $13H_2O$.

Tant que la déshydratation n'a pas été poussée au-delà de $4CaO, Al_2O_3, 7H_2O$, la réhydratation reste possible suivant des courbes analogues à celles de la figure 1. Au-delà, il n'est plus possible d'obtenir qu'une réhydratation très partielle.



Les courbes de la figure 2 traduisent des résultats d'expériences dans lesquelles la déshydratation a eu lieu successivement jusquà $9H_2O$, $8H_2O$ et $7H_2O$ à 50, 60 et 80°C, alors que la réhydratation a toujours été effectuée à 30°C. Le palier à $13H_2O$ est atteint pour les deux premières courbes, pour la troisième on constate un léger affaissement au voisinage de $12H_2O$.

Nous avons essayé d'exprimer ces résultats au moyen des coordonnées classiques de la méthode B.E.T. en portant $P/V(P_0 - P)$ en $f(P/P_0)$ et en nous limitant aux parties des courbes antérieures au premier point d'inflexion correspondant dans la théorie de Brunauer, Emett et Teller à la saturation d'une couche monomoléculaire sur toute la surface de l'échantillon (*fig.* 3). Les courbes transformées sont approximativement des droites pour P/P_0 comprises entre 0 et 0,1 à 0,2.

Les surfaces spécifiques calculées à partir des pentes de ces droites ont les valeurs suivantes (*fig.* 3) : 210 m²/g (I), 380 m²/g (II), 420 m²/g (III). Ces valeurs vont en croissant à mesure que la déshydratation préalable a été plus poussée; mais il ne semble pas qu'on puisse relier ce fait, au moyen de la théorie de Brunauer, Emett et Teller à l'occupation plus ou moins importante de la surface par les molécules d'eau. Nous ne retiendrons donc comme ordre de grandeur, que la moyenne des valeurs obtenues sur

plusieurs expériences, soit 400 m²/g environ après la déshydratation maximale susceptible de permettre une hydratation réversible, c'est-à-dire $4CaO$, Al_2O_3, $7H_2O$.

Nous avons obtenu un résultat identique en substituant à l'eau de l'alcool méthylique soigneusement déshydraté (*fig.* 2 pointillé). Les équilibres s'établissent plus lentement qu'avec l'eau. Mais toutes les molécules d'eau peuvent être remplacées. La courbe transformée possède aussi une partie linéaire dont la pente permet de calculer une surface de 380 m²/g.

Par contre, dans les mêmes conditions, il n'est pas possible de substituer à l'eau du benzène. La surface spécifique évaluée au moyen de la faible adsorption du benzène est de l'ordre de 20 m²/g. Un résultat identique est obtenu en mesurant par la méthode classique la surface spécifique d'un échantillon déshydraté à $7H_2O$, au moyen de l'azote ou de l'argon. La valeur obtenue ne dépasse pas 20 m²/g.

En conclusions, la forme des isothermes d'hydratation et des isothermes obtenues avec l'alcool rappelle les isothermes B.E.T. relatives aux substances poreuses ainsi que les isothermes déduites de l'adsorption de molécules polaires sur des corps à structure feuilletée comme la montmorillonite.

De même que pour ce corps, les isothermes de déshydratation (*fig.* 2, I') ne coïncident pas avec les isothermes d'hydratation, ce qui met en évidence une certaine hystérèse. En outre, les valeurs importantes des surfaces spécifiques déduites de ces courbes avec l'eau et l'alcool méthylique comparativement aux surfaces relativement petites déterminées avec le benzène, l'azote ou l'argon s'expliquent logiquement si l'on admet que l'aluminate étudié possède une structure lamellaire, les molécules d'eau ou d'alcool s'insinuant entre les couches octaédriques.

Nos résultats expérimentaux s'expliquent donc facilement si l'on admet une structure conforme à celle proposée par F. G. Buttler et ses collaborateurs.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) C. E. Tilley, H. D. Megaw et M. H. Hey, *Mineral Mag.*, 23, n° 146, 1934, p. 607-615; *Ceram. Abstr.*, 15, n° 1, 1936, p. 38.

(2) F. G. Buttler, L. S. Dent Glasser et H. F. W. Taylor, *J. Amer. Cer. Soc.*, vol. 42, n° 3 March 1959.

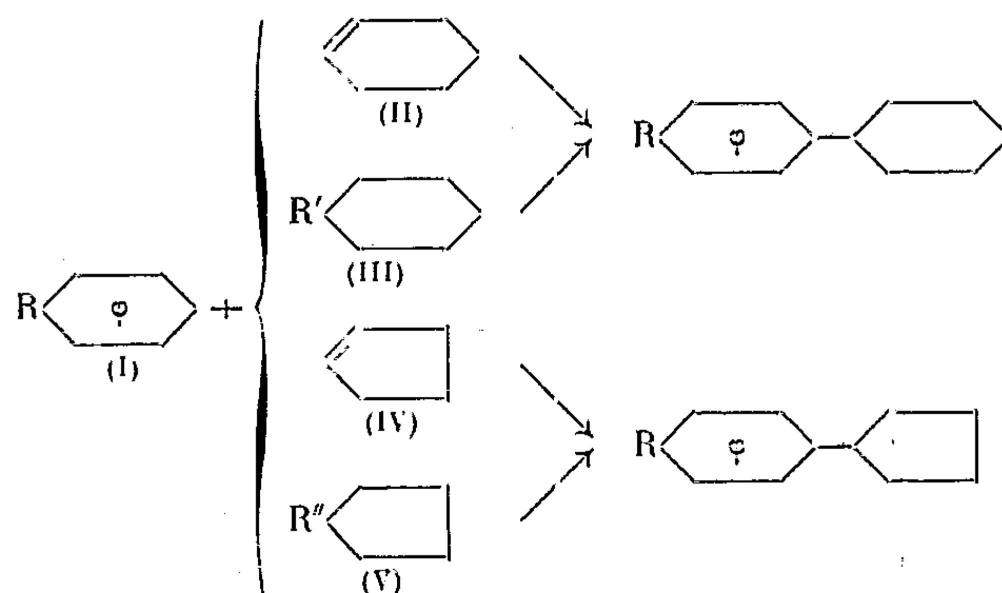
(3) P. Barret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 58, 1958, p. 376.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences de Dijon,*
et *Centre de Recherches de la Jonchère, Société des Ciments Lafarge, Bougival.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclohexylation et cyclopentylation de quelques dérivés benzéniques en présence de tétrachlorure de titane.* Note (*) de M. **Roger Pajeau**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydratation du tétrachlorure de titane augmente son activité catalytique dans la condensation de cyclènes ou d'halogénures cyclaniques avec le benzène; il est donc préférable d'utiliser le cyclanol correspondant. L'effet Raman montre qu'avec le toluène les substituants se placent en méta et en para.

Les différents cas étudiés peuvent être ainsi schématisés :



R représente H, CH_3, Cl, Br, I; R′, Cl, OH et R″, Br, OH.

La condensation du cyclohexène ou du chlorure de cyclohexyle avec le benzène en présence de tétrachlorure de titane forme du phénylcyclohexane; cependant les rendements sont très faibles. Il est plus avantageux d'utiliser le cyclohexanol qui, non seulement donne de meilleurs résultats, mais encore évite la préparation du cyclène ou de l'halogénure. Ayant supposé que l'amélioration constatée avec l'alcool pouvait être attribuée à la formation du complexe activé ($TiCl_4$, H_2O)*, nous avons employé le tétrachlorure de titane additionné d'eau dans des proportions déterminées; les rendements devenus alors comparables à ceux que fournit le cyclohexanol sont passés, après 1 h de réaction, de 3 à 55 % pour le cyclohexène ainsi que pour le chlorure de cyclohexyle.

Les mêmes observations ont été faites dans le cas d'un cycle en C_5 : le cyclopentène, le bromure de cyclopentyle peuvent être plus facilement condensés avec le benzène, si le tétrachlorure de titane est hydraté; les rendements en phénylcyclopentane sont alors de 50 % environ, comme pour le cyclopentanol.

Le toluène et le cyclohexanol conduisent à un mélange de tolylcyclohexanes. Pour déterminer la nature des constituants, le spectre Raman du liquide qui distille de 258 à 261° a été comparé à celui des trois isomères purs. La méthode de Wurtz-Fittig appliquée à la condensation de l'ortho- ou du parabromotoluène avec le bromure de cyclohexyle donne des rende-

ments insuffisants; néanmoins, si l'on dispose d'une quantité importante de produits, on peut séparer les trois composés prévus; par exemple, avec le *p*-bromotoluène, le dicyclohexyle $C_6H_{11}-C_6H_{11}$ É 237°, F 3°, le *p*-tolylcyclohexane $CH_3C_6H_4-C_6H_{11}$ É 259°, le *p*-*p'*-ditolyle $CH_3C_6H_4-C_6H_4CH_3$ É 295°, F 121°. Mais il est préférable, pour préparer chacun des tolylcyclohexanes, de faire agir le bromure de cyclohexyle sur l'un des bromures de tolylmagnésium en présence de chlorure ferrique. Dans le spectre Raman du liquide obtenu à partir du toluène figurent les raies du méta et du paratolylcyclohexane. Les acides phtaliques résultant d'une oxydation nitrique ainsi que leurs esters diméthyliques confirment la présence de ces deux isomères. D'après N. M. Cullinane et D. M. Leyshon ([1]) qui ont étudié certains cas d'alcoylation du toluène, le tétrachlorure de titane oriente les substitutions en para exclusivement.

Le cyclopentanol condensé avec le toluène fournit également un mélange d'isomères; les tolylcyclopentanes ont été recueillis de 239 à 242°. Nous avons préparé chacun des dérivés ortho, méta et para en faisant agir le bromure de cyclopentyle sur un bromure ou un iodure de tolylmagnésium additionné de chlorure ferrique. La comparaison des spectres Raman prouve que le mélange renferme du méta et du paratolylcyclopentane.

Avec le chorobenzène et le cyclohexanol nous avons obtenu un liquide dont le spectre Raman est comparable à celui du chloro-4 cyclohexyl-1 benzène ([2]); le bromobenzène puis l'iodobenzène ont donné respectivement du *p*-bromocyclohexylbenzène et du *p*-iodocyclohexylbenzène qu'une oxydation nitrique a convertis en acides benzoïques halogénés; la substitution en para est prédominante sans être exclusive.

Anhydre, le tétrachlorure de titane ne provoque pas la transposition de l'iode, contrairement à ce qui est observé avec le chlorure d'aluminium ou l'acide sulfurique : l'iodobenzène (68 g) maintenu à l'ébullition durant 3 h en présence de tétrachlorure de titane (64 g) est retrouvé inaltéré; mais, si le catalyseur est préalablement additionné d'eau (6 g), on constate, après 2 h de chauffage au bain-marie, que l'iode est partiellement libéré avec formation de benzène et de *p*-diiodobenzène. Le bromobenzène est moins sensible à l'action du tétrachlorure de titane; dans les mêmes conditions il paraît inattaqué; cependant le résidu de distillation présente quelques cristaux de *p*-dibromobenzène. Dans la cyclohexylation de l'iodobenzène, après les traitements habituels, on peut recueillir une petite quantité de liquide dont le spectre possède les fréquences Raman 340 et 732 étrangères à l'iodobenzène; ce sont les raies les plus intenses du chlorure de cyclohexyle qui s'est formé accessoirement.

La cyclopentylation donne lieu à des remarques analogues et fournit les cyclopentylbenzènes halogénés en para essentiellement. Les rendements

sont comparables dans les deux alcoylations : 35 % pour les dérivés chlorés et bromés, 20 % pour les dérivés iodés.

Le mode opératoire était celui d'une réaction de Friedel et Crafts. Quantités utilisées : (I) 1 mole; $TiCl_4$, 0,3 mole; H_2O, 0,3 mole; (II), (III), (IV), (V), 0,4 mole. Durée de chauffage : 1 h à 100°.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) N. M. CULLINANE et D. M. LEYSHON, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2942.

(2) R. PAJEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10, 1943, p. 199.

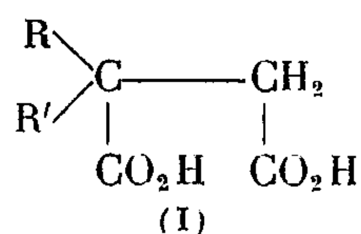
(*Facultés libres des Sciences de Lyon et de Paris.*)

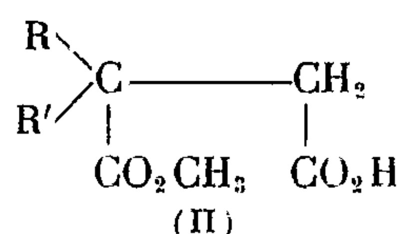
CHIMIE ORGANIQUE. — *Constantes d'ionisation de quelques diacides et acides-esters succiniques dissymétriquement substitués.* Note (*) de M. **André Foucaud** et M[lle] **Paulette Le Guellec**, présentée par M. Marcel Delépine.

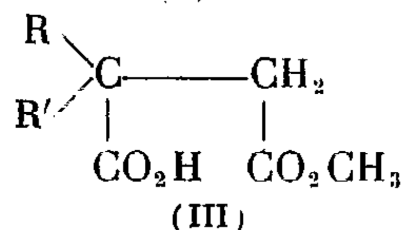
Les acides-esters méthyliques de quelques diacides succiniques α, α-disubstitués ont été préparés et leur structure a été déterminée. On a mesuré, en milieu aqueux et en milieu hydroalcoolique, les constantes d'ionisation de ces acides-esters, ainsi que celles des diacides correspondants.

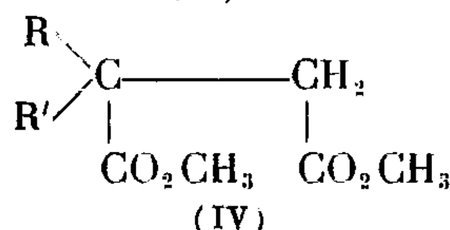
Quelques acides et anhydrides succiniques dissymétriquement substitués de formule générale (I) ont été récemment préparés par l'un de nous (1), (2), (3), ce qui a permis l'étude de l'ouverture des cycles de ces anhydrides par action de l'ammoniac. Dans le but de poursuivre ces recherches concernant les relations entre la dissymétrie de structure et les propriétés physicochimiques, nous avons préparé les esters méthyliques de formules générales (II) et (III), puis nous avons mesuré les constantes d'ionisation de l'ensemble de ces acides.

L'action du méthanol sur l'anhydride du diacide (I), en présence d'acide sulfurique concentré, conduit à un mélange de β-ester, α-acide (III) (Rdt 75 %), et de diester (IV) (Rdt 20 à 25 %).

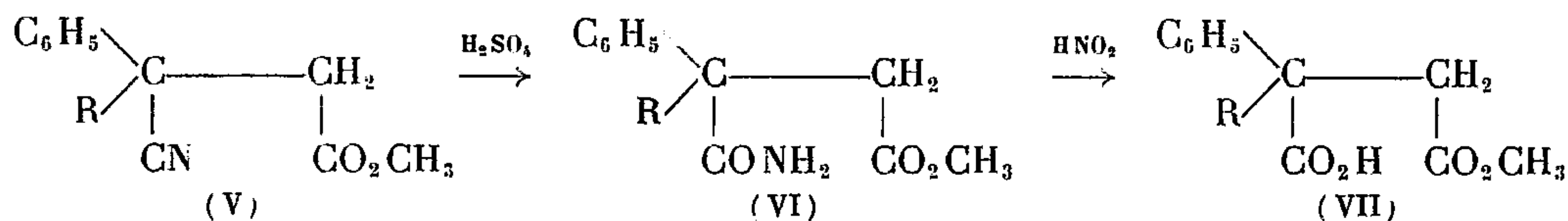






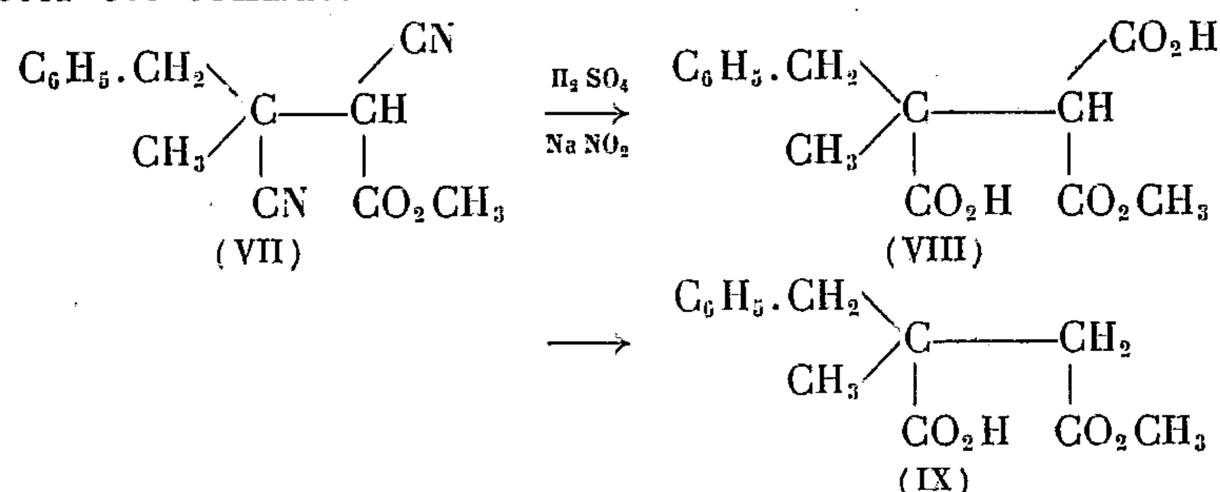


La détermination de la structure de l'acide-ester obtenu est délicate. Lorsque $R = C_6H_5$ et $R' = CH_3$ ou C_2H_5, nous avons préparé un ester de structure connue à partir du β-cyano β-phénylpropionate de méthyle β-substitué (V). En effet, par action, successivement, de l'acide sulfurique concentré et de l'acide nitreux, ce composé est transformé en α-acide, β-ester où la position du groupement ester est ainsi fixée sans ambiguïté.



Lorsque $R = C_6H_5—CH_2$ et $R' = CH_3$, le nitrile-ester correspondant (V) n'a pu être préparé; cependant, la structure de l'ester-acide a été confirmée de la façon suivante : le α, β-dicyano β-benzylbutanoate de méthyle (VII),

préparé comme son isomère, l'ester éthylique déjà signalé ([3]), est traité par l'acide sulfurique concentré et l'acide nitreux. Le diacide-ester (VIII), transitoirement formé, n'est pas isolé. Décarboxylé à chaud dans la pyridine, il conduit au α-acide, β-méthylester (IX), où la position du groupement ester est connue.



Les diesters (IV) sont préparés par action du sulfate de méthyle sur les sels de sodium des α-acides, β-méthylesters (Rdt 50 %). Le diester (IV, $R = C_2H_5$, $R' = C_6H_5$) a été obtenu sous forme cristallisée (F 36°).

Les β-acides, α-méthylesters (II) sont obtenus par saponification ménagée, à l'aide de la soude normale, des diesters (IV) (Rdt 60 % environ).

Enfin, on prépare les esters-acides nitrés en para sur le radical phényle par action de l'acide nitrique concentré sur les esters-acides non nitrés correspondants. Les isomères paranitrés sont isolés, après recristallisation dans le mélange eau-acide acétique, avec des rendements de 45 à 50 %. La position du groupement NO_2 est confirmée par une oxydation en acide paranitrobenzoïque.

Le tableau I donne les points de fusion des esters-acides préparés.

TABLEAU I.

R.....	C_6H_5.	C_6H_5.	$C_6H_5.CH_2$.	$NO_2C_6H_4$.	$NO_2.C_6H_4.CH_2$.	$NO_2.C_6H_4$.	$NO_2.C_6H_4$.
R'....	CH_3.	C_2H_5.	CH_3.	CH_3.	CH_3.	C_2H_5.	H.
α-ester...	90	100	–	98	104	98	144
β-ester...	72	90	47	114	110	119	143

Les constantes d'ionisation K' des α-acides, β-esters (III), K'' des α-esters, β-acides (II) et les constantes K_1 et K_2 des diacides ont été déterminées, à 20°C, par potentiométrie. Les valeurs de K_1 et K_2 ont été calculées par le procédé graphique utilisé par H. Le Moal ([4]). Les résultats obtenus figurent aux tableaux II (en milieu aqueux) et III (milieu hydroalcoolique à 20 % d'éthanol). Les valeurs de pK', pK'' et pK_1 sont données avec une incertitude de $\pm$ 0,04. L'incertitude sur pK_2 est $\pm$ 0,08.

L'examen des tableaux précédents montre que l'ordre des acidités dans les séries des acides-esters et des acides-amides correspondants qui ont déjà été étudiés ([1]) est le même. L'introduction d'un groupement NO_2 dans le substituant phényle se traduit par un abaissement marqué de la valeur du rapport K_1/K_2. Par contre, l'augmentation de la proportion d'alcool dans le solvant élève sensiblement la valeur de ce rapport.

TABLEAU II.

R....	$C_6H_5.CH_2.$	$NO_2.C_6H_4.CH_2.$	$C_6H_5.$	$C_6H_5.$	$NO_2.C_6H_4.$	$NO_2C_6H_4.$	$NO_2C_6H_4.$
R'...	$CH_3.$	$CH_3.$	$C_2H_5.$	$CH_3.$	$C_2H_5.$	$CH_3.$	H.
pK'...	4,65	4,40	4,18	4,15	3,70	3,70	3,69
pK''...	-	4,45	4,46	4,46	4,29	4,27	4,07
10^4K_1..	0,73	0,98	3,36	2,64	5,03	5,27	3,08
10^7K_2..	3,2	7,35	3,0	4,15	11,9	12,3	84
$\frac{K_1}{K_2}$.....	230	130	1 120	635	425	425	37

TABLEAU III.

R....	$C_6H_5.CH_2.$	$NO_2.C_6H_4.CH_2.$	$C_6H_5.$	$C_6H_5.$	$NO_2.C_6H_4.$	$NO_2C_6H_4.$	$NO_2C_6H_4.$
R'...	$CH_3.$	$CH_3.$	$C_2H_5.$	$CH_3.$	$C_2H_5.$	$CH_3.$	H.
pK'...	5,11	4,78	4,67	4,66	4,11	4,11	3,99
pK''...	-	4,79	4,81	4,80	4,59	4,61	4,44
10^4K_1..	0,43	0,55	2,02	1,47	2,82	2,73	1,60
10^7K_2..	0,83	1,90	0,65	0,93	3,6	5,5	30
$\frac{K_1}{K_2}$.....	510	290	3 000	1 580	780	500	53

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) A. FOUCAUD, *Thèse*, Rennes, 1960 et *Bull. Soc. Sc. de Bretagne*, 35, 1960, fascicule hors série.

(2) A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3257.

(3) A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2975.

(4) H. LE MOAL, *Thèse*, Paris, 1952.

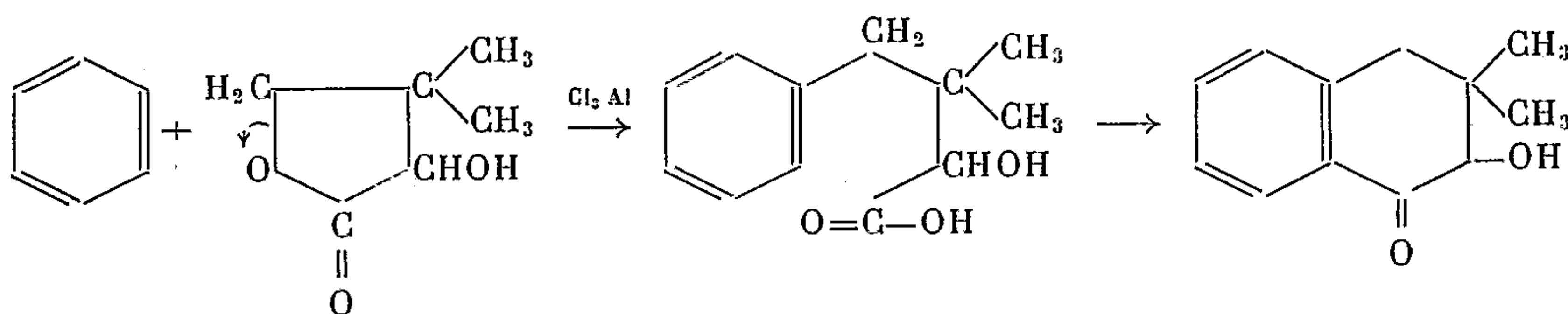
(*Laboratoire de Chimie générale et M. P. C., Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du diméthyl-3.3 hydroxy-2 butanolide-1.4 sur le benzène. Synthèse de l'acide hydroxy-2 diméthyl-3.3 phényl-4 butyrique et de l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 tétralone.* Note (*) de Mme **Colette Broquet** et M. **Raymond Quelet**, présentée par M. Marcel Delépine.

On étudie plus spécialement les propriétés de l'acide hydroxy-2 diméthyl-3.3 phényl-4 butyrique obtenu en même temps que l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 tétralone dans la condensation de l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 sur le benzène.

La condensation des γ-lactones sur le noyau benzénique en présence de chlorure d'aluminium fournit l'acide phénylbutyrique correspondant qui, dans certains cas peut se cycliser, soit en totalité, soit en partie, suivant les conditions expérimentales pour donner une tétralone (1).

Dans le cas particulier que nous envisageons ici : condensation du diméthyl-3.3 hydroxy-2 butanolide sur le benzène nous avons obtenu, dans les essais effectués, un mélange en proportions variables d'acide hydroxy-2 diméthyl-3.3 phényl-4 butyrique (I) et d'hydroxy-2 diméthyl-3.3 tétralone (II) :



L'hydroxy-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 (2) (26 g) en solution dans le benzène déthiophéné (120 ml) est ajoutée peu à peu à la température ambiante à un mélange bien agité de benzène (160 ml) et de 78 g de chlorure d'aluminium pulvérisé. On chauffe ensuite à reflux pendant 3 h. Le produit refroidi est ensuite versé dans un mélange de glace et d'acide chlorhydrique; la solution benzénique, décantée, est agitée avec une solution de soude à 20 %. De la solution aqueuse alcaline on isole, après les traitements habituels, *l'acide hydroxy-2 diméthyl-3.3 phényl-4 butyrique* (I) ($C_{12}H_{16}O_3$), huile jaune très visqueuse, $É_{0,3}$ 156° (Rdt 49 %).

Analyse : ($C_{12}H_{16}O_3$), calculé %, C 69,29; H 7,75; trouvé %, C 69,94; H 7,38.

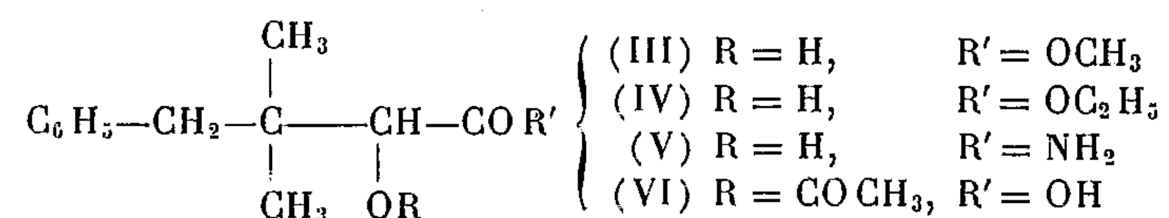
La phase benzénique, de laquelle a été extrait l'acide, fournit à la distillation *l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 tétralone* (II) ($C_{12}H_{14}O_2$), liquide jaune assez mobile, $É_{0,4}$ 102°, n_D^{20} 1,560 (Rdt 23 %).

Analyse : ($C_{12}H_{14}O_2$), calculé %, C 75,85; H 7,45; trouvé %, C 76,08; H 7,53.

Dinitrophénylhydrazone, aiguilles rouges F 176°.

Si l'on chauffe le mélange réactionnel initial pendant 5 h la proportion de produit cyclisé augmente et les rendements en acide (I) et en tétralone (II) sont respectivement de 34 et 40 % par rapport aux rendements théoriques.

Étude de l'acide hydroxy-2 diméthyl-3.3 phényl-4 butyrique. — Par mise en œuvre des réactions habituelles, les dérivés suivants ont été obtenus :



Ester méthylique : (III) ($C_{13}H_{18}O_3$), liquide, $É_{0,4}$ 106°, n_D^{20} 1,513, il est obtenu par estérification directe en présence d'acide sulfurique (Rdt 85 %).

Analyse : Calculé %, C 70,33; H 8,17; trouvé %, C 70,46; H 8,37.

Ester éthylique : (IV) ($C_{14}H_{20}O_3$), liquide jaune clair à odeur d'acétate d'amyle, $É_{0,5}$ 109°, n_D^{20} 1,503 (Rdt 75 %).

Analyse : Calculé %, C 71,25; H 8,54; trouvé %, C 71,79; H 8,35.

Amide : (V) ($C_{12}H_{17}O_2N$), paillettes blanches (eau), F 156°. Il s'obtient par action de l'ammoniac sur l'ester méthylique en solution dans le méthanol (en présence d'une trace de méthylate de sodium (Rdt 50 %).

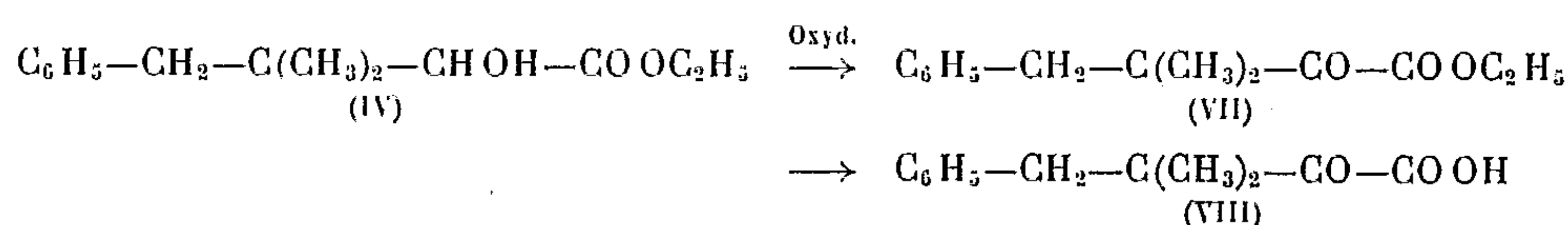
Analyse : Calculé %, C 69,62; H 8,28; N 6,77; trouvé %, C 69,70; H 7,75; N 6,68.

Ester acétique : (VI) ($C_{14}H_{18}O_4$), liquide visqueux, $É_{0,4}$ 126-127° (Rdt 60 %).

Analyse : Calculé %, C 72,06; H 7,26; trouvé %, C 71,76; H 7,80.

L'oxydation de l'ester éthylique (IV) par le tétracétate de plomb, en milieu benzénique, a fourni l'ester de *l'acide diméthyl-3.3 oxo-2 phényl-4 butyrique* (VII) ($C_{14}H_{18}O_3$), liquide à odeur piquante, $É_{0,3}$ 104-106°, n_D^{20} 1,496 (Rdt 50 %) qui donne une *dinitrophénylhydrazone* F 118°.

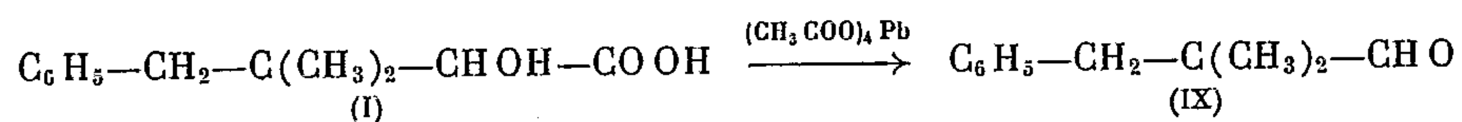
Analyse de la dinitrophénylhydrazone ($C_{20}H_{21}O_6N_4$) : Calculé %, C 58,16; H 5,13; N 13,57; trouvé %, C 57,35; H 5,51; N 13,63.



L'acide correspondant (VIII) ($C_{12}H_{14}O_3$) se présente sous forme d'un liquide visqueux, $É_{0,3}$ 145-147° il donne une *dinitrophénylhydrazone* F 157° et une *hydrazone* F 208°.

Analyse de l'hydrazone ($C_{12}H_{16}O_2N_2$) : Calculé %, C 65,51; H 7,33; N 12,73; trouvé %, C 65,37; H 7,36; N 12,85.

Passage au diméthyl-2.2 phényl-3 propanal (IX). Cet aldéhyde qui prend naissance par action de PCl_5 ou de $SOCl_2$ sur l'acide alcool, s'obtient avec un rendement de 80 % en oxydant cet acide par le tétracétate de plomb.



$$\underset{(I)}{C_6H_5-CH_2-C(CH_3)_2-CHOH-COOH} \xrightarrow{(CH_3COO)_4Pb} \underset{(IX)}{C_6H_5-CH_2-C(CH_3)_2-CHO}$$

liquide, $É_{13}$ 112-113°, n_D^{20} 1,504, l'aldéhyde diméthyl-2.2 phényl-3 propionique se polymérise assez rapidement en donnant un produit cristallisé en aiguilles blanches : F 131°.

Analyse : ($C_{11}H_{14}O$), calculé %, C 81,55; H 8,71; trouvé %, C 81,92; H 8,73.

Il donne une *dinitrophénylhydrazone* F 162° et une *oxime :* $É_{13}$ 148°, n_D^{20} 1,530.

Analyse : ($C_{11}H_{15}NO$), calculé %, C 74,64; H 7,97; N 7,96; trouvé %, C 74,99; H 8,70; N 7,91.

L'oxime, hydrogénée par le sodium et l'alcool donne le *diméthyl-2.2 phényl-3 amino-1 propane* (X). ($C_{11}H_{17}N$), liquide mobile, $É_{13}$ 115-116°, n_D^{20} 1,514 (Rdt 65 %).

Chlorhydrate F 114°.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) R. T. Arnold, J. S. Buckley et J. Richer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2322; D. D. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3658; *Organic Syntheses*, 35, p. 95.

(2) E. T. Stiller, S. A. Harris, J. Finkelstein, J. C. Keresztezy et K. Folkers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1785.

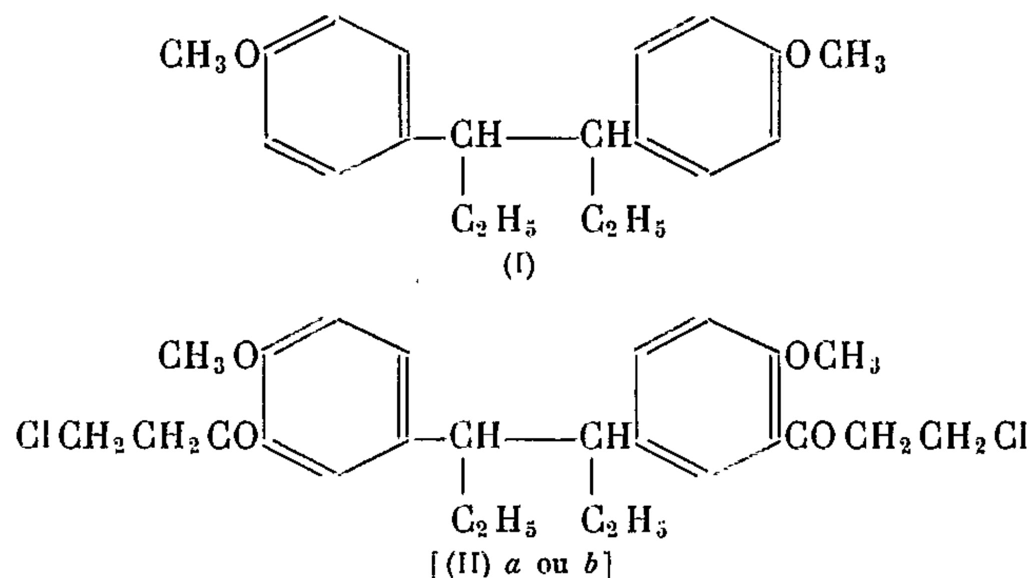
(*Laboratoire de Chimie organique*, II, *Sorbonne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de le stéréoisomérie sur la réactivité chimique.* Note de M. **Pierre Chabrier** et M[me] **Raymonde Eche Fialaire**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent l'influence de la structure spatiale sur la réactivité de dicétones β-halogénées dérivant des bis-(*p*.*p*'-méthoxyphényl)-3.4 hexane stéréoisomères (méso et racémique).

Le bis-(*p*.*p*'-méthoxyphényl)-3.4 hexane (I) existe sous deux formes stéréoisomères, la forme méso F 144° et la forme racémique F 56°.

Par action du chlorure de β-chloropropionyle en présence de chlorure d'aluminium sur l'une et l'autre de ces formes en solution dans le nitrobenzène, on obtient les deux dicétones β-halogénées stéréoisomères : (II *a*) fondant à 146° issue de la forme méso, (II *b*) fondant à 128° dérivant de la forme racémique



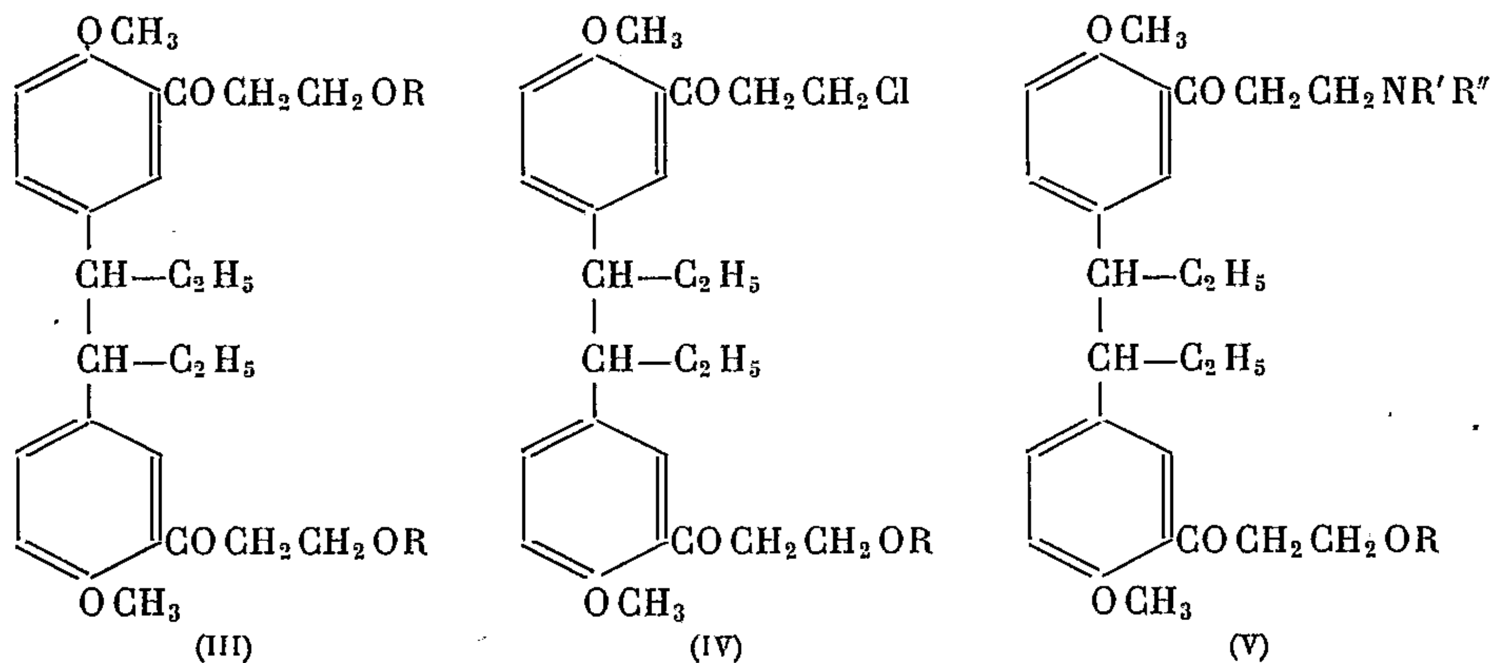
Si l'on engage, dans les mêmes conditions, ces deux dicétones (II *a*) et (II *b*) dans des réactions ayant pour effet de remplacer les atomes d'halogènes par différents groupements fonctionnels, on observe des différences profondes de comportement entre les deux stéréoisomères.

Dans cette Note nous décrirons l'action de ces deux composés (II *a*) et (II *b*) sur : les alcools, la monochlorhydrine du glycol, l'acide thioglycolique et les amines secondaires.

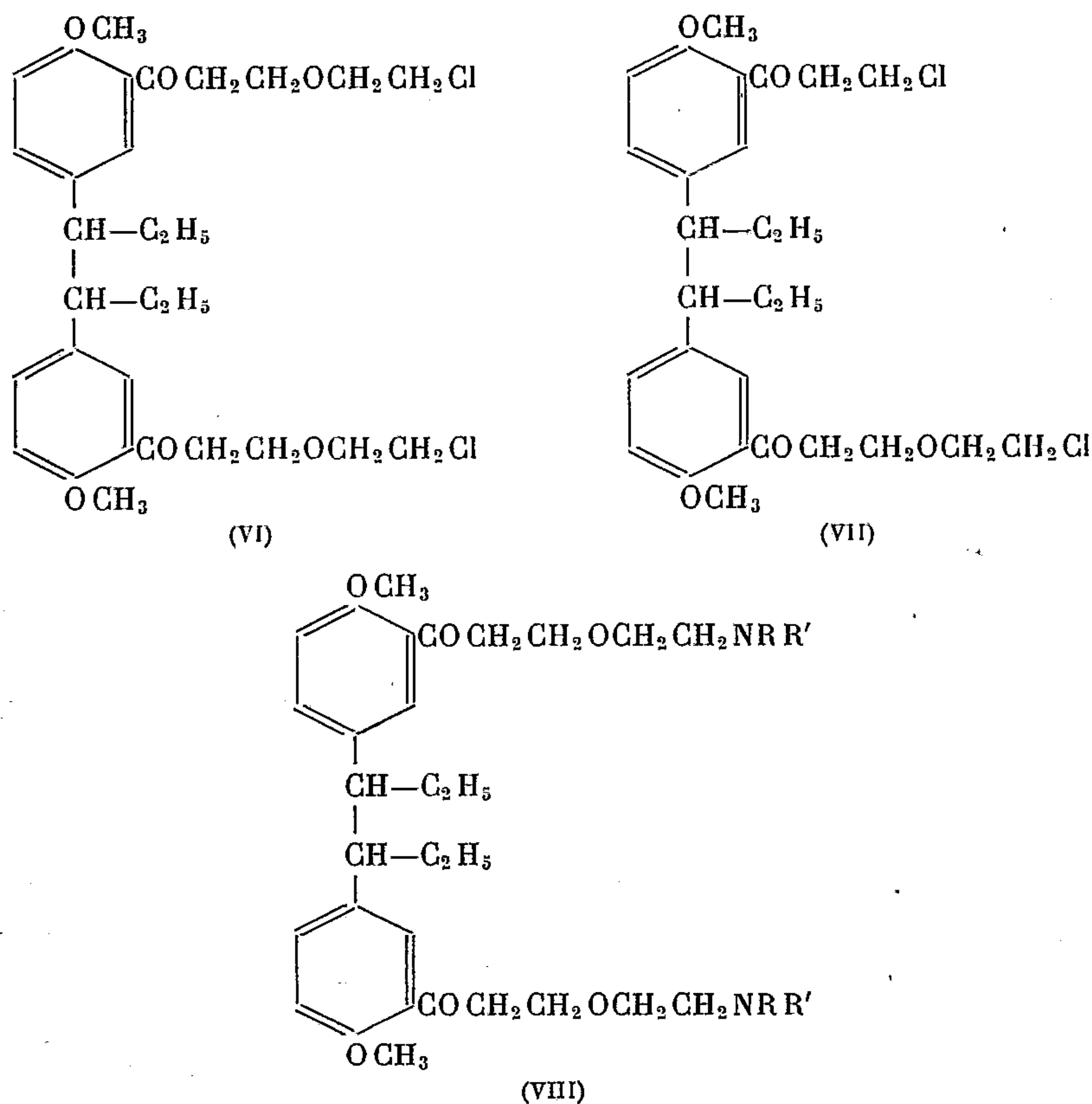
Action de (II *a*) et de (II *b*) sur :

Les alcools. — Dans une précédente Note [1] nous avons montré que la dicétone (II *a*) chauffée à reflux en milieu alcoolique anhydre conduisait avec d'excellents rendements à l'éther-oxyde (III).

Si l'on traite, dans les mêmes conditions, la dicétone (II *b*) la réaction ne porte, quelle que soit la durée de l'opération et la nature de l'alcool engagé, que sur l'une des chaînes halogénées et conduit aux dérivés du type (IV) susceptibles de réagir sur les amines secondaires en donnant les aminocétones éther-oxyde (V).



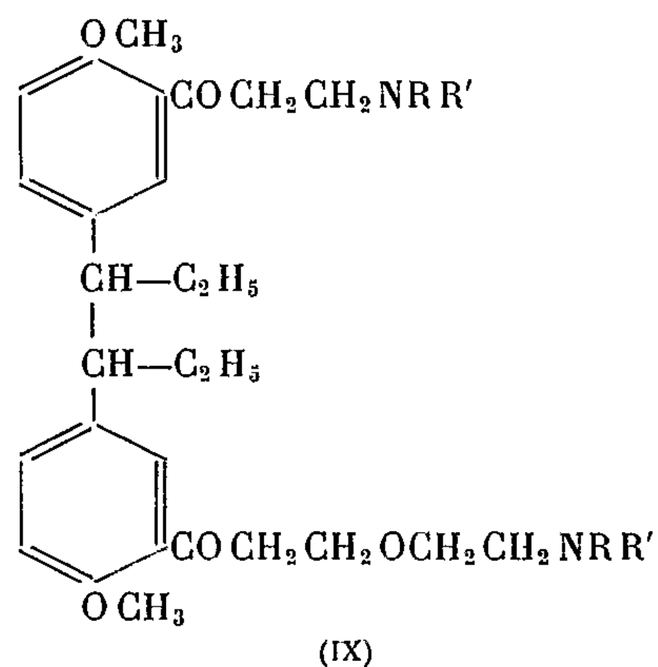
La monochlorhydrine du glycol. — Si l'on porte au reflux une solution benzénique renfermant l'une ou l'autre des dicétones (II *a*) ou (II *b*) et de la monochlorhydrine du glycol, on obtient dans le cas de la dicétone (II *a*) un composé symétrique (VI) et dans le cas de la dicétone (II *b*) un composé asymétrique (VII). Ces deux composés (VI) et (VII) réagissent facilement sur les amines secondaires en milieu chloroformique pour conduire aux aminocétones éther-oxyde (VIII) et (IX).



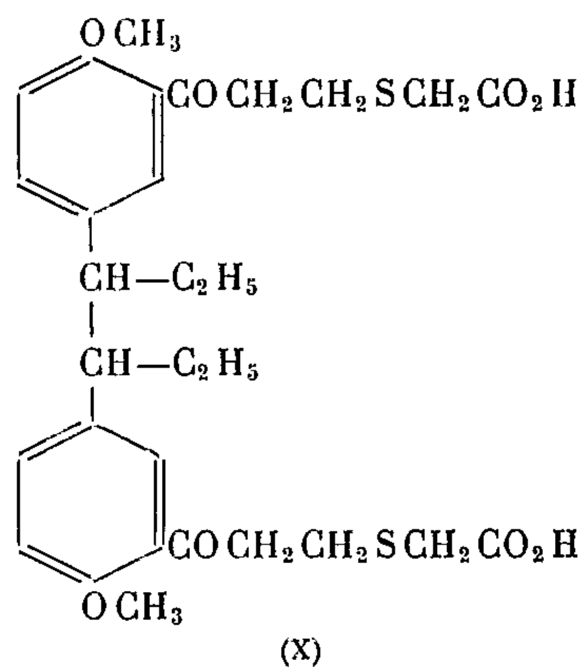
L'acide thioglycolique. — Comme dans les exemples précédents, les dicétones (II *a*) et (II *b*) réagissent sur l'acide thioglycolique en donnant

un composé symétrique (X) à partir de (II *a*) et un composé asymétrique (XI) à partir de (II *b*).

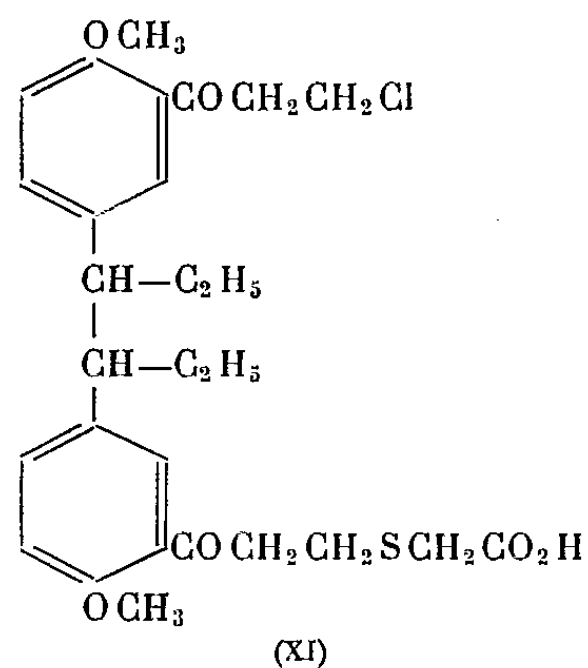
Les amines secondaires. — Traitées en milieu chloroformique par une amine secondaire, les dicétones (II *a*) et (II *b*) conduisent dans les deux cas aux di-[aminocétones] symétriques (XII *a*) et (XII *b*).



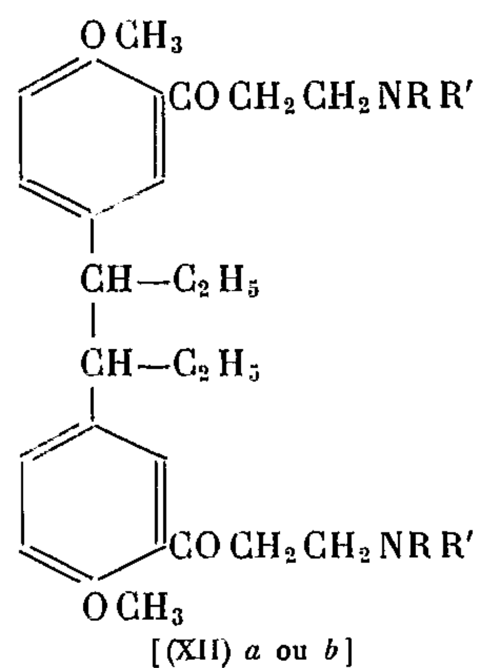
(IX)



(X)



(XI)



[(XII) *a* ou *b*]

Ces exemples montrent l'influence de la structure sur la réactivité des dicétones β-halogénées (II *a*) et (II *b*) stéréoisomères.

De tels faits semblent peu connus.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 547.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le clivage d'un cétal cyclique de la benzophénone par le complexe* Li AlH_4-$AlCl_3$. Note de M. **Jean Cheymol**, Mme **Jacqueline Seyden-Penne** et M. **Jean-Michel Benoist**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent l'action du complexe $LiAlH_4$-$AlCl_3$ sur le diphényl-2.2 dioxanne-1.3 obtenu à partir du dichloro-1.1 diphénylméthane et du propanediol-1.3.

L'hydrure de lithium-aluminium ne réduit pas les cétals [1]. En ajoutant à ce réactif du chlorure d'aluminium, Eliel et coll. [2] ont pu obtenir des éthers à partir de dioxolannes (I, $n = 2$) et de dioxannes-1.3 (I, $n = 3$) : il se forme ainsi des éthers-alcools (II) selon l'équation

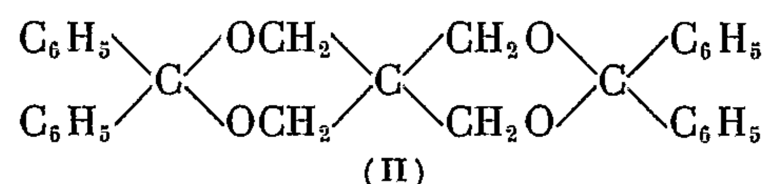
$$\underset{(I)}{\frac{R}{R'}\!\!>\!C\!<\!\frac{O}{O}\!\!>\!(CH_2)_n} \xrightarrow[AlCl_3]{LiAlH_4} \underset{(II)}{\frac{R}{R'}\!\!>\!CHO-(CH_2)_n-OH}$$

Pour $R = C_6H_5$ et $R' = CH_3$ ou H, la réduction se fait avec d'excellents rendements.

Afin de généraliser cette méthode, nous avons tenté de réduire le diphényl-2.2 dioxanne-1.3 (I, $R = R' = C_6H_5$, $n = 3$).

Nous en avons tenté sans succès la synthèse selon Ceder [3], soit l'action de la benzophénone sur le propanediol-1.3 en présence d'acide *p*-toluène sulfonique dans le benzène avec distillation azéotropique de l'eau formée.

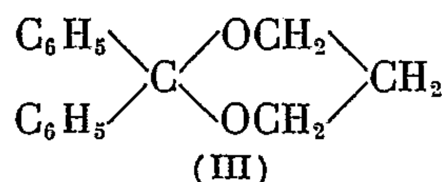
Une transcétalisation à partir du cétal diméthylique de la benzophénone et du propanediol-1.3 avec catalyse acide ne nous a pas permis d'obtenir ce composé. Cette technique toutefois nous a donné à partir du pentaérythritol de bons rendements en tétraphényl-3.3, 9.9 tétraoxa-2.4, 8.10 spiro-5.5 undécane (II) F 162° qui n'est pas décrit jusqu'ici.



(II)

($C_{31}H_{28}O_4$, calculé %, C 80,17; H 6,03; trouvé %, C 80,31, H 6,00).

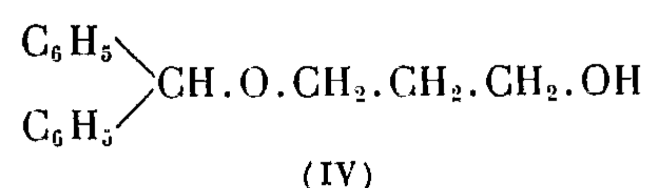
Nous avons pu obtenir le diphényl-2.2 dioxanne-1.3 (III) en opposant le dichloro-1.1 diphénylméthane au propanediol-1.3 en présence de triéthylamine dans le benzène sec au reflux sous courant d'azote pendant 24 h. F 114° [litt. [2] F 111°] après recristallisation dans l'hexane ($C_{16}H_{16}O_2$, calculé %, C 80,00; H 6,67; trouvé %, C 79,80; H 6,66) :



(III)

Action du complexe Li AlH_4-$AlCl_3$ *sur le diphényl*-2.2 *dioxanne*-1.3 (III). — Selon la technique décrite par Eliel (²) on ajoute le complexe en suspension dans l'éther sec à une solution éthérée du composé à réduire, puis porte 5 h au reflux, hydrolyse alors soit par l'acide sulfurique à 10 %, soit par une solution saturée de tartrate de sodium et de potassium en large excès.

En utilisant 0,5 mol de Li AlH_4 et 1,5 mol de $AlCl_3$ par molécule de (III) on obtient du diphénylméthane. Nous avons pensé qu'il se formait transitoirement l'éther (IV) clivé par un excès de réactif réducteur, tout comme le benzhydrol (⁴)



(IV)

En diminuant les proportions d'hydrure à 0,25 mol par molécule de dioxanne (III) soit la stœchiométrie, nous avons obtenu de la benzophénone. Les rendements en cétone varient de 25 % pour 1 $AlCl_3$ par Li AlH_4 à 70 % pour 3 et 4 $AlCl_3$. Dans tous les cas nous avons eu un résidu plus ou moins important de matière première.

Si dans les mêmes conditions on fait réagir $AlCl_3$ seul, on retrouve 90 % du produit de départ inattaqué.

Le complexe Li AlH_4-$AlCl_3$ est donc un agent de clivage du diphényl-2.2 dioxanne-1.3. L'attaque de la molécule se traduit par une rupture de la liaison C—O non pas en position 1-2 comme dans le cas des dérivés réduits par Eliel (²), mais en position 3-4. Les rendements que nous indiquons corroborent l'hypothèse d'Eliel qui considère que le réactif est du type $AlHCl_2$.

(¹) N. G. Gaylord, *Reduction with complex métal hybrides*, Interscience Publ., New York, 1956, p. 115 et 673.

(²) E. L. Eliel et coll., *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1088; *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6087; 82, 1960, p. 1367.

(³) O. Ceder, *Arkiv för Kemi*, 6, 1953, p. 523.

(⁴) B. R. Brown et A. M. S. White, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3755; R. Nystrom et C. Rainer-Berger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2896.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action du bromure de phénylmagnésium, sur le nitrate d'uranyle déshydraté en solution éthérée anhydre. Production de diphényle et d'oxyde d'uranium.* Note de MM. **Jean-Pierre Morizur** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note les auteurs étudient l'action du bromure de phénylmagnésium, sur le nitrate d'uranyle en solution éthérée, et ont mis en évidence la production de diphényle, et celle, au cours de la réaction, de l'oxyde d'uranium : UO_3, H_2O.

Au cours d'un travail effectué sur la réaction de Grignard, M. Florentin nous avait signalé que le nitrate d'uranyle semblait réagir sur le réactif de Grignard. D'accord avec cet auteur nous avons entrepris l'étude détaillée de cette réaction.

Le nitrate d'uranyle anhydre est obtenu par déshydratation sous vide en présence d'anhydride phosphorique, à une température d'environ 60°C, puis dissous dans de l'éther anhydre (1/5e de mole pour 250 ml d'éther).

Le bromure de phénylmagnésium (1/5e de mole) est préparé suivant le procédé habituel, en solution éthérée anhydre. On laisse tomber goutte à goutte cette dernière dans la solution de nitrate d'uranyle, en ayant soin, cependant, d'opérer sous atmosphère d'azote, et de soumettre le mélange à une bonne agitation. La couleur de l'ensemble, brune au début, devient rouge foncée à la fin de la réaction. Celle-ci est très faiblement exothermique et, l'on n'observe qu'un faible reflux de l'éther.

Après avoir procédé à l'hydrolyse du mélange, la phase organique, séparée, séchée, l'éther éliminé, le résidu est soumis à une distillation fractionnée et l'on a isolé : du benzène, du diphényle avec un rendement de 25 %.

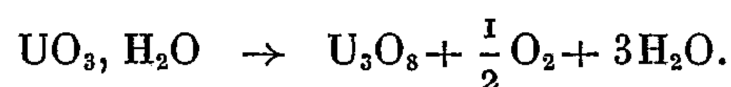
Point de fusion, lit. : 69-71°C, trouvé : F 69-71°C.

Analyse : $C_{12}H_{10}$. Calculé %, C 93,50; H 6,49; trouvé %, C 93,42; H 6,46.

(Dans les mêmes conditions, mais sans utiliser le nitrate d'uranyle, à côté du benzène il ne se forme que des quantités très négligeables de diphényle.)

La phase minérale contient un abondant précipité, qui est isolé à son tour. Ce précipité est souillé de goudrons organiques qu'on élimine par l'acétone. Puis séché à l'étuve à 200°C ce précipité est caractérisé comme étant : UO_3, H_2O, obtenu avec un rendement de l'ordre de 23 à 25 %.

En effet, le composé minéral ainsi séparé subit après chauffage pendant 2 h à 800-850°C une perte de poids correspondant à la réaction



$$UO_3, H_2O \rightarrow U_3O_8 + \frac{1}{2}O_2 + 3H_2O.$$

Ce résultat est confirmé par une étude à la thermobalance. Enfin les diagrammes de Debye-Scherer de l'oxyde d'uranium obtenu d'une part par calcination, du composé minéral formé dans la réaction, et de l'oxyde d'uranium : U_3O_8 préparé à partir du nitrate d'uranyle sont identiques.

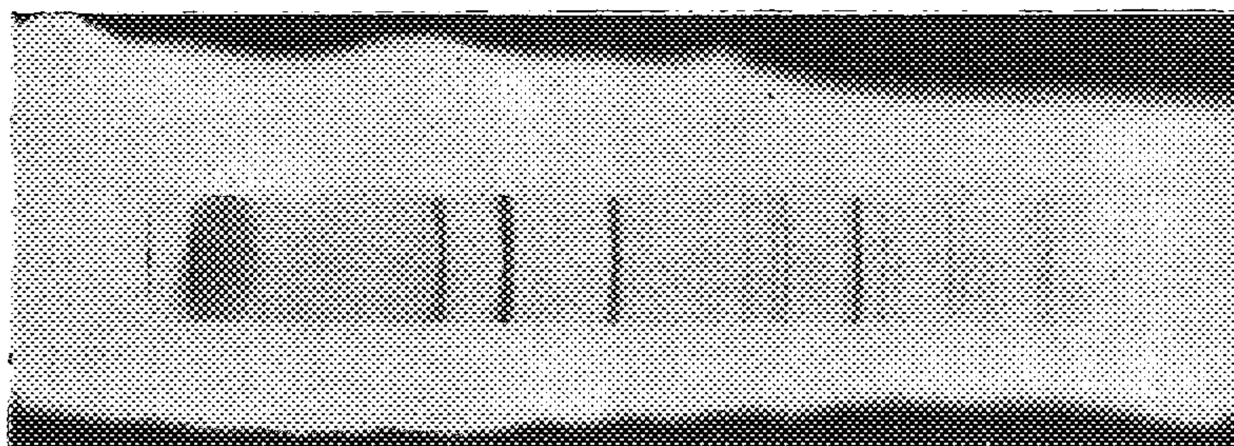


Fig. 1. — Spectre de l'oxyde d'uranium préparé par calcination du composé minéral obtenu dans la réaction.

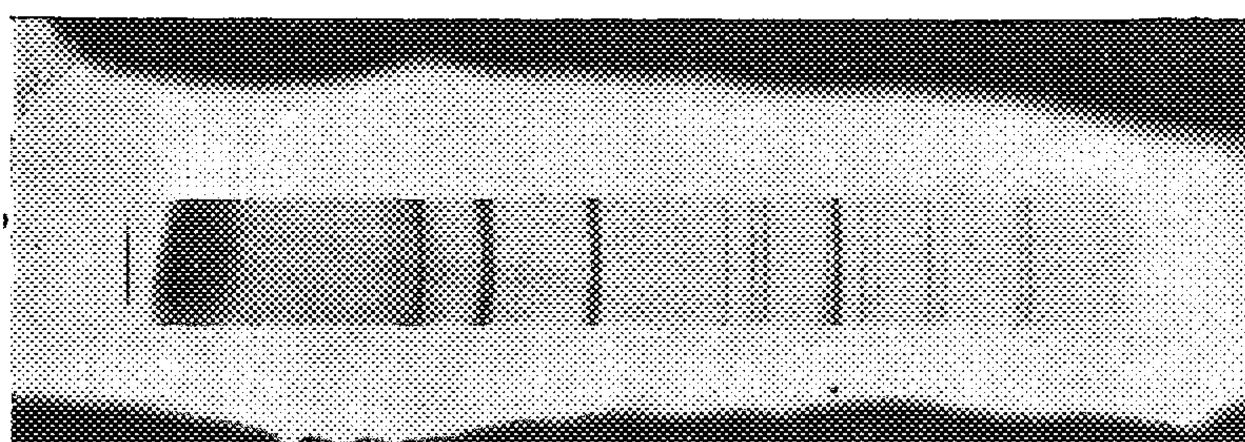


Fig. 2. — Spectre de U_3O_8 préparé à partir du nitrate d'uranyle.

La présence de diphényle, semble donc indiquer que le nitrate d'uranyle provoque la déviation de la réaction de Grignard, sans doute par la production intermédiaire d'un radical libre : C_6H_5, mais le mécanisme de cette réaction ne paraît pas être analogue à celui qui est invoqué par Kharash (1) pour expliquer la formation de diphényle lorsque la réaction de Grignard est déviée par le chlorure de cobalt anhydre.

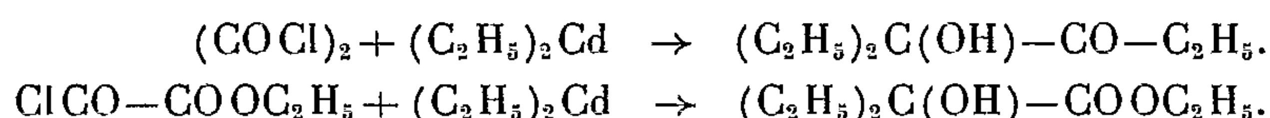
(1) W. A. WATERS, *Vistas in Free-Radical Chemistry*, p. 124-129.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organocadmiens sur le glyoxylate de butyle.* Note (*) de M. RENÉ GOLSE et Mlle ANNICK LIERMAIN, présentée par M. René Fabre.

Les organocadmiens réagissent sur le glyoxylate de *n*-butyle en s'additionnant au groupement aldéhydique sans participation de la fonction ester. On obtient avec un rendement satisfaisant un ester d'α-hydroxyacide.

On sait qu'en raison de leur faible réactivité, les organocadmiens se prêtent particulièrement à la synthèse des cétones. Lorsqu'on les oppose aux chlorures d'acide, ils interviennent seulement au niveau de l'halogène fonctionnel et laissent subsister le groupement carbonylé. Cette règle se trouve en défaut dans le cas du chlorure d'oxalyle et du chlorure d'éthyloxalyle. La proximité d'un autre carbonyle confère à la fonction cétone une activation telle qu'elle cesse d'être réfractaire à l'action du dérivé organométallique. Le processus normal est accompagné d'addition et l'on obtient un α-cétol ou un ester α-alcool ([1]).

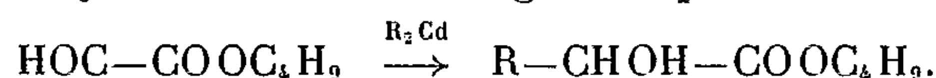


$$(COCl)_2 + (C_2H_5)_2Cd \rightarrow (C_2H_5)_2C(OH)-CO-C_2H_5.$$
$$ClCO-COOC_2H_5 + (C_2H_5)_2Cd \rightarrow (C_2H_5)_2C(OH)-COOC_2H_5.$$

Fréon et Tatibouet ont été ainsi amenés à étudier la réaction des organocadmiens sur des esters α-cétoniques tels que le mésoxalate d'éthyle ([2]) et le pyruvate d'éthyle ([3]). Ils ont montré qu'il se forme avec un rendement satisfaisant des esters pourvus en α d'une fonction alcool tertiaire.

Au cours de ce travail, nous avons examiné le comportement des organocadmiens à l'égard du glyoxylate de *n*-butyle, facilement accessible par oxydation du tartrate de *n*-butyle au moyen de tétracétate de plomb. Conformément à nos prévisions, nous avons obtenu dans d'excellentes conditions des esters d'α-hydroxyacides possédant une fonction alcool secondaire.

Les cadmiens dérivés des halogénures aliphatiques nous ont conduits au lactate de *n*-butyle et à ses homologues supérieurs.



$$HOC-COOC_4H_9 \xrightarrow{R_2Cd} R-CHOH-COOC_4H_9.$$

Dans les mêmes conditions, le diphénylcadmium nous a fourni le mandélate de *n*-butyle.

Nous avons dans tous les cas suivi un mode opératoire identique. On prépare le dérivé cadmien par addition à la solution éthérée du magnésien correspondant, refroidie et agitée sous atmosphère inerte, de la quantité de chlorure de cadmium anhydre fixée d'après un dosage préliminaire de la combinaison organométallique. L'agitation est poursuivie jusqu'à ce que le test à la cétone de Mischler devienne négatif. Le glyoxylate de *n*-butyle dilué d'éther est introduit à une température inférieure à — 10° et

en quantité telle qu'un excès de 10 % de cadmien subsiste. On chauffe à reflux durant 1 h pour permettre à la réaction de s'achever. Après hydrolyse et extraction à l'éther, la distillation nous a donné les esters attendus. L'isolement du mandélate de *n*-butyle s'est effectué sans difficulté notable, bien que sa température d'ébullition soit proche de celle du diphényle inévitablement formé d'après la réaction de Wurtz. Le lactate et le mandélate de *n*-butyle se sont avérés par leurs constantes identiques aux produits racémiques décrits dans la littérature. Les autres termes n'avaient pas été signalés à notre connaissance.

Caractéristiques des esters R—CH OH—CO OC$_4$H$_9$.

R.	Produits obtenus.	Rdt (%).
CH_3	Lactate de *n*-butyle $C_7H_{14}O_3$ É$_{17}$ 81°, d_4^{22} 0,9803 ([4])	51
C_2H_5	Propanol-2 oate de *n*-butyle $C_8H_{16}O_3$ É$_{20}$ 94°, n_D^{20} 1,4257, d_4^{20} 0,9757 Calculé %, C 60,00; H 10,00; I. S. 350,0 Trouvé %, C 59,51; H 10,15; I. S. 348,1	55
C_3H_7	Butanol-2 oate de *n*-butyle $C_9H_{18}O_3$ É$_{18}$ 105°, n_D^{20} 1,4274, d_4^{20} 0,9538 Calculé %, C 62,07; H 10,34; I. S. 321,8 Trouvé %, C 61,60; H 10,28; I. S. 317,7	56
C_4H_9	Pentanol-2 oate de *n*-butyle $C_{10}H_{20}O_3$ É$_{18}$ 118°, n_D^{20} 1,4302, d_4^{20} 0,9415 Calculé %, C 63,83; H 10,64; I. S. 297,9 Trouvé %, C 63,35; H 10,51; I. S. 295,8	55
C_5H_{11}	Hexanol-2 oate de *n*-butyle $C_{11}H_{22}O_3$ É$_{21}$ 134°, n_D^{20} 1,4331, d_4^{20} 0,9338 Calculé %, C 65,35; H 10,89; I. S. 277,2 Trouvé %, C 65,28; H 10,81; I. S. 278,0	57
C_6H_{13}	Heptanol-2 oate de *n*-butyle $C_{12}H_{24}O_3$ É$_{18}$ 142°, n_D^{20} 1,4356, d_4^{20} 0,9269 Calculé %, C 66,66; H 11,11; I. S. 259,3 Trouvé %, C 66,17; H 10,89; I. S. 256,2	60
C_6H_5	Mandélate de *n*-butyle $C_{12}H_{16}O_3$ É$_{18}$ 165°, n_D^{20} 1,4993 ([5])	50

(*) Séance du 8 mai 1961.

([1]) H. Gilman et J. F. Nelson, *Rec. trav. chim., Pays-Bas*, 55, 1936, p. 518.
([2]) P. Fréon et F. Tatibouet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1361.
([3]) F. Tatibouet et P. Fréon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 145.
([4]) L.-J. Simon et L. Piaux, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 6, 1924, p. 412.
([5]) A. B. H. Funcke, M. J. E. Ernsting et W. Th. Nauta, *Arzneimittel. Forsch.*, 3, 1953, p. 503.

(*Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, Laboratoire de Chimie.*)

MINÉRALOGIE. — *Observations sur la composition minéralogique des « limonites » des oolithes de la minette lorraine.* Note (*) de M. **Michel Rouby**, transmise par M. Marcel Roubault.

L'utilisation conjointe de différentes techniques d'analyse minéralogique, la dissolution sélective de la goethite (méthode Deb) permettent de préciser la composition minéralogique et la structure des « limonites » des oolithes ferrugineuses de la minette lorraine.

Dans la très grande majorité des cas l'oolithe est l'élément structural essentiel des minerais de fer exploitables. La composition minéralogique de ces oolithes varie suivant les types de minerais (oxydés ou réduits) ([1]); en toute première approximation l'examen microscopique permet de distinguer :

a. des minerais réduits où le fer intervient à l'état bivalent, aussi bien dans les oolithes (chlorites le plus souvent) que dans le ciment (chlorites, sidérose);

b. des minerais oxydés où le fer intervient à l'état trivalent : les oolithes concentrent la plus grande partie sinon la quasi-totalité de l'élément. L'oolithe est alors brun rougeâtre et traditionnellement constituée par des « limonites ». On peut enfin rapprocher de ces oolithes, les concrétionnements ferrugineux qui apparaissent çà et là, dans le minerai, enrobant des grains clastiques : quartz, débris de coquilles ou d'oolithes, etc.

Le terme de limonite trop fréquemment utilisé en pétrographie correspond en fait à une association cryptocristalline d'espèces minéralogiques mal définies, à ceci près que les hydroxydes ferriques y sont largement prédominants.

1. Les hydroxydes ferriques. — Seule la goethite a jusqu'à présent pu être mise en évidence de manière certaine ([2]), ([3]), ([4]).

Les limonites des oolithes présentent la composition chimique moyenne suivante : Fe_2O_3, 69,3 %; FeO, 3,2 %; SiO_2, 4,4 %; Al_2O_3, 6,2 %; CaO, 0,9 %; MgO, 1,1 %; MnO, 0,3 %; S, 0,1 %; P_2O_5, 1,6 %; CO_2, 1,3 %; H_2O, 11,6 %.

L'étude radiographique de ce produit brut donne des clichés où seules les raies de la goethite sont bien visibles, ce qui implique en tout état de cause que ce minéral, s'il prédomine dans les limonites, n'y est pas seul.

Au microscope métallographique on peut reconnaître deux faciès de cristallisation de la goethite : près de la périphérie (enveloppes externes) et près du noyau les agrégats, nettement cristallins, ne présentent pas de réflexions internes en L. P. et permettent d'observer l'anisotropie du minéral : on décèle alors les limites de grains et la cristallinité des agrégats; au contraire dans les enveloppes moyennes de l'oolithe, d'abondantes réflexions internes brunes ou brun jaunâtre, masquent les limites de grains

sans qu'on puisse affirmer si ce phénomène est lié à la plus grande finesse granulométrique des agrégats ou à la présence de minéraux à très faible pouvoir réflecteur.

L'étude thermique enfin, confirme l'abondance de la goethite ainsi qu'une déshydratation légèrement différente des deux faciès microscopiques : le crochet endothermique de la courbe d'analyse différentielle se dédouble légèrement.

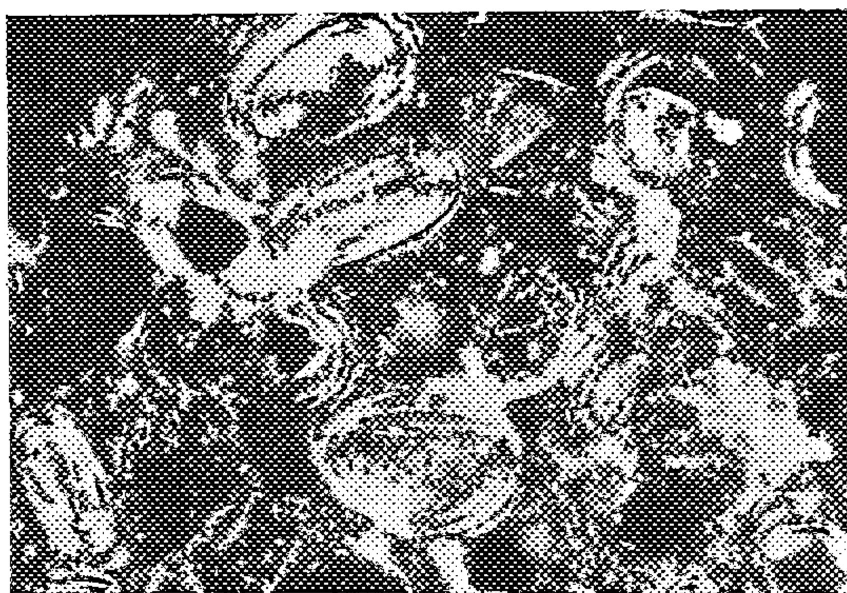


Photo 1.



Photo 2.

Phénomène de la fausse croix noire sur oolithes limonitiques après attaque à l'hydrosulfite. L. P. en 1 (G × 75); en 2 (G × 200).

2. Les constituants minéralogiques mineurs des limonites. — La composition chimique moyenne citée précédemment prouve leur présence de manière certaine. C'est en dissolvant sélectivement la goethite par l'hydrosulfite (méthode Deb) ([5]) que l'étude de ces minéraux a pu être poursuivie et cela sous un double aspect :

a. Attaque de lames minces et examen microscopique. — Le résidu d'attaque conserve la structure concentrique de l'oolithe. Parmi ces produits, on peut séparer optiquement des cristallites allongés tangentiellement aux enveloppes successives, de couleur vert clair, biréfringents (Δ_n compris entre 0,005 et 0,008), d'extinction droite (phénomène de la fausse croix noire, *photos* 1 et 2) et biaxes.

b. Attaque d'oolithes physiquement séparées et examen radiographique du résidu (*Seeman, Bohlin, en retour*). — Le dépouillement du diagramme conduit assez systématiquement à reconnaître la présence des minéraux suivants : chlorite, illite, quartz, chlorapatite.

CONCLUSIONS. — Dès maintenant ces résultats permettent d'affirmer que les oolithes limonitiques se présentent comme une alternance de couches de goethite et de couches moins épaisses de cristaux orientés de chlorite. Il n'est pas encore possible de préciser la répartition spatiale de l'illite et de la chlorapatite. Le quartz constitue des noyaux d'oolithes.

Ainsi, par combinaison de l'analyse chimique quantitative et de l'analyse minéralogique qualitative il est permis d'envisager la restitution minéralogique quantitative de ces associations cryptocristallines.

La solution du problème structural nécessitera, par contre, d'importantes recherches complémentaires car il est vraisemblable que les variations de cristallinité des différentes enveloppes oolithiques reflètent, certes, des différences de composition minéralogique mais aussi des phénomènes de recristallisation. Quoi qu'il en soit, la présence en proportion appréciable de chlorite dans les oolithes ferrugineuses des minerais oxydés est un argument supplémentaire en faveur de la chloritisation pseudomorphique de ces oolithes lors des transformations diagénétiques d'oxydoréduction.

(*) Séance du 24 avril 1961.

(1) L. BUBENICEK, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 767.

(2) J. BENARD, A. MICHEL et G. CHAUDRON, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 1944, p. 373-381.

(3) S. CAILLÈRE et F. KRAUT, *Mém. Mus. Hist. Nat.*, série C, 4, 1954, fasc. 1.

(4) M. DEUDON et H. NIKIFOROVA, Institut de Recherches de la Sidérurgie (non publié).

(5) B. C. DEB, *J. Soil.*, 1, n° 2, 1950, p. 212-220.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Processus de fixation de l'or et détection des premiers stades d'adsorption de l'eau à la surface d'un clivage de chlorure de sodium.* Note (*) de Mlle **Monique Hucher** et Mme **Agnès Oberlin**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons observé au microscope électronique tous les stades du remplacement de l'or par l'eau. Ils se traduisent par l'inversion progressive des figures de décoration (fixation sélective d'or) qui se transforment en figures d'interdiction (absence sélective d'or) ayant mêmes contours. Ce travail montre qu'à la surface d'un clivage de NaCl, de l'or se fixe sur les sites chargés négativement et que de l'eau peut se fixer de façon plus énergique sur ces mêmes sites.

La surface d'un clivage de NaCl est parcourue par un chevelu de gradins monoatomiques en relief (*fig.* 1), de hauteur égale à une demi-période de la maille, qui convergent en *rivières de clivage.* Bassett [1] a établi que des microcristaux d'or pouvaient s'aligner le long des gradins et les matérialiser de façon à les rendre visibles au microscope électronique. La méthode employée est la suivante : on condense sous vide successivement, une faible quantité d'or, puis du carbone, sur le clivage maintenu à température ordinaire, de façon à obtenir une réplique transfert, examinée après dissolution du cristal. A condition de ne pas rompre le vide entre les évaporations d'or et de carbone, on obtient des *figures de décoration* où les cristaux d'or forment des alignements réguliers le long des gradins en relief. Les parties planes du clivage ne montrent que des cristaux déposés au hasard (*fig.* 2).

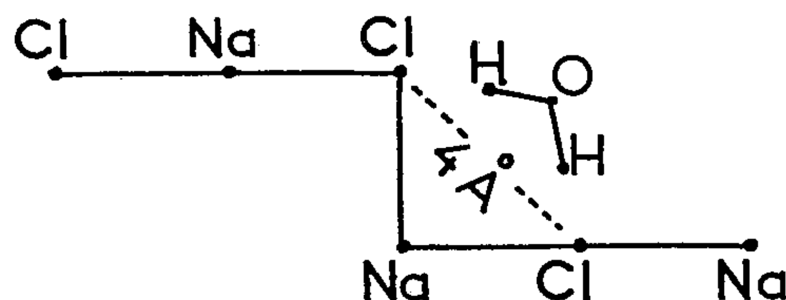


Fig. 1.

Les auteurs utilisant cette méthode de décoration [1], [2] n'ont pas étudié le mécanisme de fixation de l'or. Ils ont seulement constaté que les microcristaux se fixaient énergiquement le long des gradins et grossissaient en se nourrissant par migration, aux dépens des germes placés en position quelconque sur les parties planes du clivage. La liaison entre Au et NaCl est donc plus forte le long des gradins de clivage qu'en tout autre point de la surface. Les gradins élémentaires de NaCl sont des alternances régulières de paires d'atomes Cl et de paires d'atomes Na (*fig.* 1), portant chacune une charge égale à la moitié de celle d'un ion libre. Les décrochements dus aux gradins sont donc des sites particulièrement actifs, susceptibles de fixer des groupes polaires. L'or ne peut se placer que sur les paires Cl...Cl par liaison du type Van der Waals, ou bien, on peut

admettre qu'il se forme, lors de la condensation, des germes d'or chargés positivement par perte partielle d'électrons. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons repris les expériences de Bassett [1] en faisant varier les conditions expérimentales et nous avons constaté, dans certains cas, l'apparition de domaines présentant des figures inverses des figures de décoration. C'est-à-dire que là où l'or devrait se fixer de façon préférentielle, il se produit au contraire des lignes d'interdiction absolue dessinant les mêmes contours (*fig.* 3 et 4). Ces figures d'interdiction confirment indirectement l'hypothèse du mode de fixation de l'or. En effet, l'énergie de liaison de celui-ci, sur les sites négatifs, ne peut être que faible. Des molécules polaires étrangères sont donc susceptibles de le remplacer, en se fixant plus énergiquement. Ainsi, si les sites actifs sont déjà occupés, l'or ne pourra pas s'y fixer. De même, si l'or est déjà fixé, l'apport de molécules polaires modifiera l'équilibre et chassera le métal. Ce phénomène étant une réaction d'échange, il obéit à une loi d'équilibre dont la cinétique peut être différente en diverses régions du clivage. Ceci aboutit à la formation de domaines partiellement ou totalement interdits au moment de l'observation. Nous allons montrer que les molécules suceptibles de se fixer à la place de l'or sont des molécules d'eau. En effet, nous avons effectué un grand nombre d'expériences à température ordinaire, sur des clivages de NaCl naturel et synthétique frais ou vieillis. Enfin, nous avons comparé les résultats obtenus avec ou sans entrée d'air entre la condensation de l'or et celle du carbone.

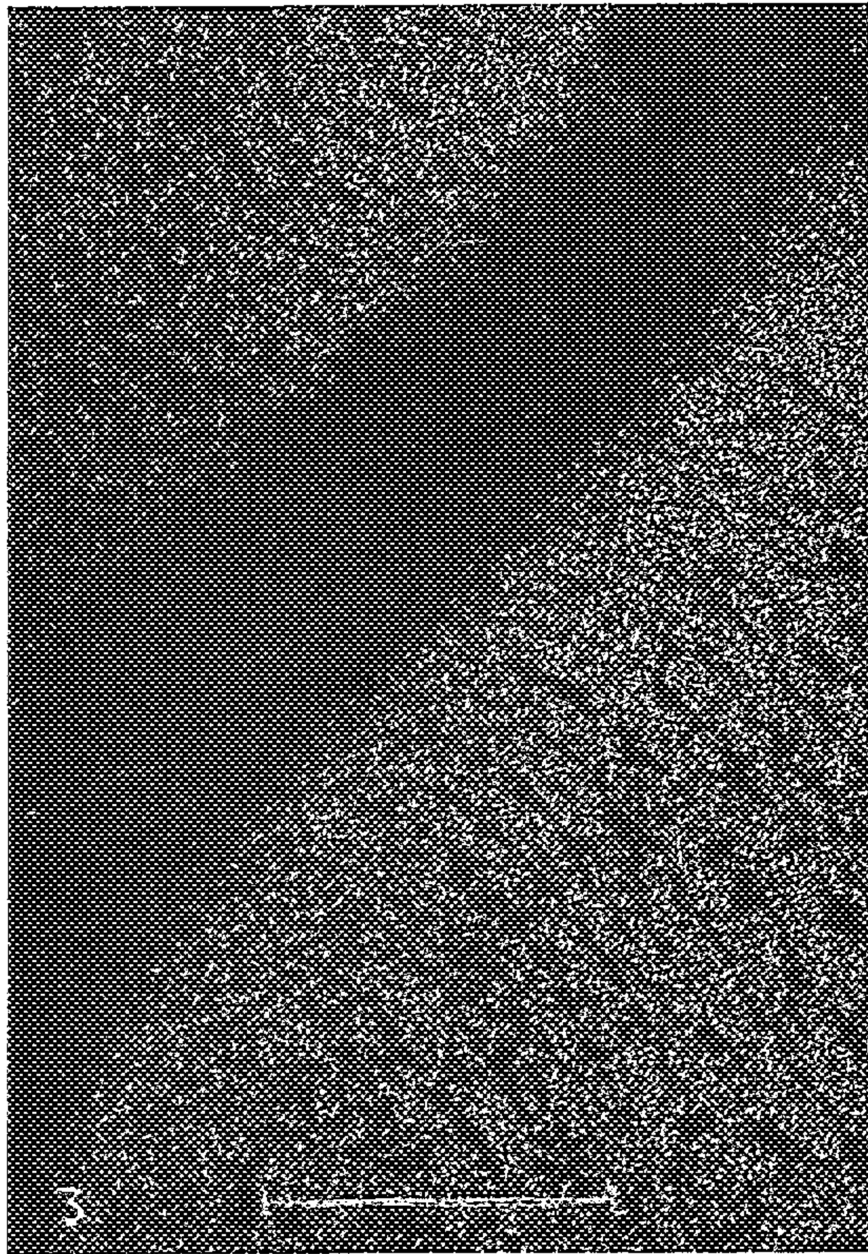
Rôle des inclusions. — Le NaCl naturel (Varengéville) présente des inclusions contenant une solution saturée de NaCl et $MgCl_2$. Lorsqu'on observe un clivage chauffé, les inclusions sont entourées d'auréoles concentriques décorées par l'or. Au cours du même examen à froid, les décorations sont remplacées par des interdictions occupant la même position. Au moment du clivage, l'eau d'inclusion libérée se fixe sur les sites actifs. A froid, le seul effet du vide ne la désorbe pas entièrement et l'on observe les auréoles d'interdictions. A chaud, l'eau est désorbée et l'or se fixe normalement. Lors des expériences effectuées à chaud, on n'observe jamais d'interdictions.

Étude de la fréquence des interdictions sur les gradins de clivage. — Dans cette série d'expériences, nous avons à chaque fois, évalué la quantité relative des sites interdits et des sites décorés en attribuant la valeur 0 aux clivages entièrement décorés et la valeur 1 à ceux ne montrant que des figures d'interdiction (tableau).

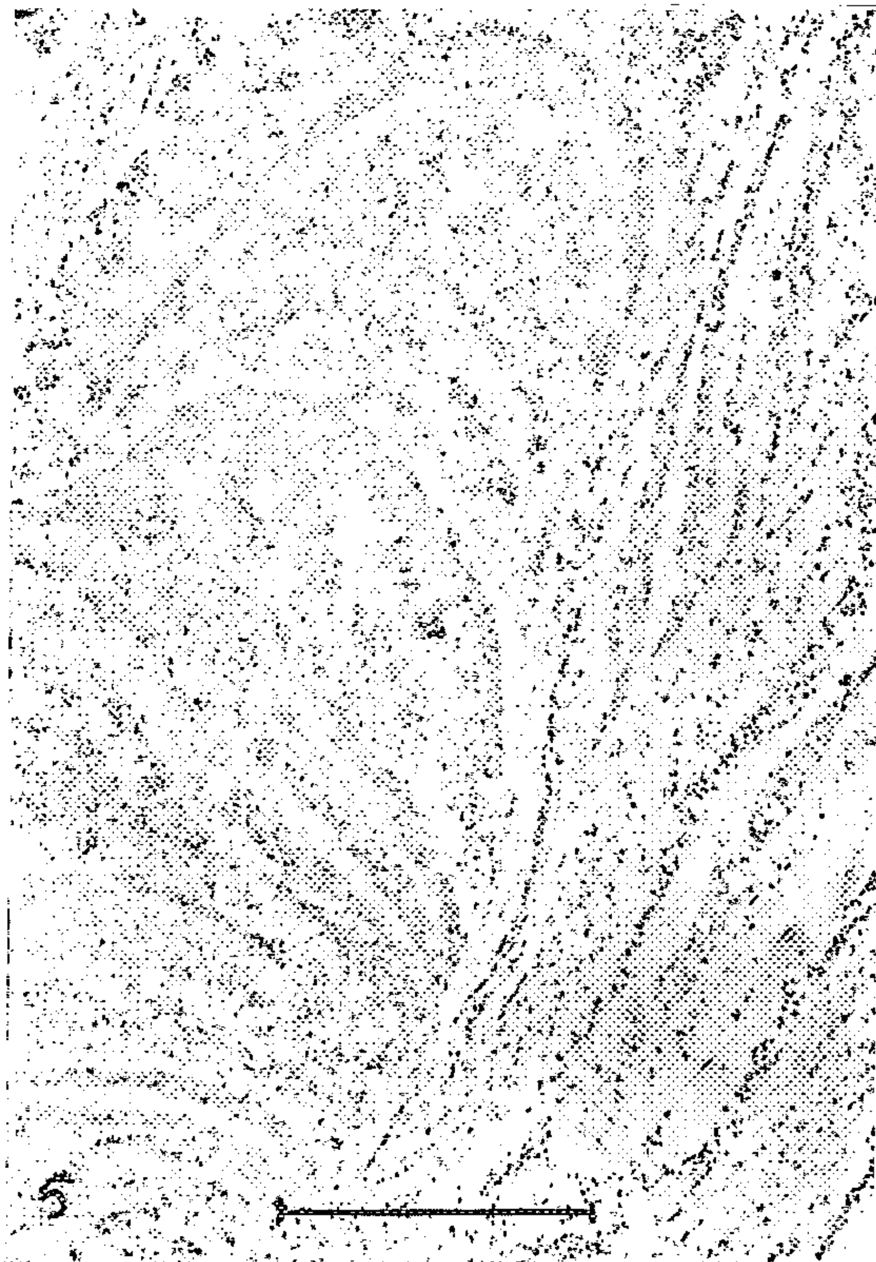
	Sans entrée d'air.		Entrée d'air.
	Frais.	Vieilli.	Frais.
(I)	0,2	1	0,4
(II)	0	0,2	0,3

(I) NaCl naturel (13 clivages correspondant à 45 porte-objet examinés).
(II) NaCl synthétique (8 clivages, 33 porte-objet).


2


3


4


5

Dans le cas de NaCl *naturel* (I), l'eau d'inclusion est responsable de l'apparition d'un petit nombre de gradins interdits par pollution instantanée de la surface au moment du clivage (clivage frais), malgré l'absence d'apport externe d'humidité (sans entrée d'air). Lorsqu'on laisse vieillir le clivage durant une semaine, l'eau peut se fixer sur tous les gradins et la totalité des figures correspond à des interdictions. L'eau provient des inclusions et de l'humidité atmosphérique contenue dans l'enceinte de conservation du cristal. Dans ces expériences, l'eau s'est fixée avant l'or et n'est pas désorbée sous vide. Dans le cas d'une entrée d'air sur un clivage frais, consécutive à la condensation d'or, l'eau atmosphérique chasse l'or dans certains domaines et augmente le taux d'interdictions. Dans le cas de NaCl *synthétique* (II) dépourvu d'inclusions liquides, le clivage frais ne montre aucune figure d'interdiction, alors qu'elles apparaissent sur un clivage vieilli. L'entrée d'air augmente encore leur nombre, comme on pouvait s'y attendre.

Mode de fixation de l'eau. — La fixation de l'eau sur les lignes de sites chargés peut s'expliquer par la formation de liaisons H entre l'eau et chacun des Cl distants de 4 Å dans une paire (*fig.* 1). L'énergie de cette liaison est très supérieure à celle de fixation de l'or, d'où la très grande facilité de substitution de celui-ci par l'eau. Lorsque les molécules d'eau fixées sont suffisamment nombreuses, on peut imaginer qu'elles se lient pour former des chaînes. Le terme ultime serait la constitution de couches débordant des lignes actives. Dans toutes les expériences précédentes, on peut suivre la progression de la fixation de l'eau par l'étude des différents types d'interdiction observés. En premier lieu, la présence d'un petit nombre de molécules d'eau se traduit par des lignes d'interdiction incomplètes juxtaposées à de courts alignements d'or. A la formation de chaînes doivent correspondre des lignes d'interdictions absolues, associées à des zones dépourvues d'or dans les régions planes du clivage (*fig.* 4). Au stade final, la formation de couches d'eau provoque l'élargissement des lignes d'interdiction et des zones dépourvues d'or (*fig.* 5). Celles-ci sont dues initialement à la présence de défauts ponctuels chargés émergeant dans les régions planes du clivage.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) G. A. BASSETT, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 1042.

(2) C. SELLA, P. CONJEAUD et J. J. TRILLAT, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1987.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Ages absolus dans le Viséen et dans le Stéphanien du Massif Central français.* Note (*) de M. **Michel Bonhomme**, Mme **Josette Philibert**, MM. **Maurice Roques** et **Yves Vialette**, présentée par M. Charles Jacob.

La méthode au strontium appliquée aux biotites de tufs rhyolitiques interstratifiés dans le Carbonifère du Massif Central français, donne un âge de 328 ± 3 millions d'années pour le sommet du Viséen supérieur, et de 288 ± 8 millions d'années pour la base du Stéphanien supérieur.

La nouvelle échelle des temps absolus de A. Holmes ([1]) fixe le début du Carbonifère à 350 ± 10 millions d'années, et la fin de ce système à 270 ± 5 millions d'années.

Nous avons recherché des points intermédiaires en utilisant la méthode au strontium, appliquée aux biotites de tufs volcaniques interstratifiés dans des formations bien datées du Carbonifère du Massif Central français.

Les âges absolus dans le Viséen supérieur ont été déterminés par des prélèvements dans l'étage des « tufs anthracifères », dont les conditions de gisement en Auvergne ont été précisées par J. Jung ([2]).

Les *tufs des Malavaux*, près de Cusset (Allier), font partie du bassin de l'Ardoisière, à l'Est de la plaine de la Limagne. Ils sont bien datés par des schistes fossilifères interstratifiés, découverts par M. Chichery ([3]). La faune de ces schistes à *Productus giganteus* et *Productus latissimus* est de la zone D^2 des auteurs anglais, c'est-à-dire du sommet du Viséen supérieur. Les tufs sont de nature rhyolitique, et contiennent une biotite toujours partiellement chloritisée. On a choisi, dans la carrière Dupré aux Malavaux (échantillon M. 202), une couche où la chloritisation est minimale (50 % environ).

Les *tufs de Châteauneuf-les-Bains* (Puy-de-Dôme) font partie de la formation des tufs anthracifères du bassin de Manzat, à l'Ouest de la Limagne. Ils ne contiennent pas de fossiles, mais ils sont tout à fait identiques à ceux des Malavaux. L'échantillon M. 209 provient de la carrière sur la rive droite de la Sioule, 200 m en amont du pont de la route D. 109, entre Châteauneuf et Lisseuil. La biotite y est chloritisée à 50 % environ. L'échantillon M. 210 a été prélevé dans le talus de la route D. 122, en construction de Blot-l'Église à Châteauneuf, 700 m après le contact transgressif des tufs sur le granite de Saint-Gervais-d'Auvergne. La biotite y est chloritisée à 100 %.

Les *tufs du Morvan* proviennent des tufs anthracifères du bassin de Saint-Honoré-des-Bains (Nièvre). L'échantillon M. 239 a été pris dans la carrière de Four-Monté, à 3 km de Saint-Honoré, sur le chemin D. 229 vers Sanglier. La biotite est chloritisée à 80 %. L'âge n'a pas pu être mesuré en raison de la trop faible teneur en rubidium de cette biotite.

Les *tufs de Brassac* (Puy-de-Dôme) ont été utilisés pour le Stéphanien supérieur. Leurs conditions de gisement ont été revues par J. Didier ([4]). Ces tufs sont interstratifiés au sommet du « gros banc », qui est de l'âge de la base de l'étage de Saint-Étienne, d'après G. Mathieu ([5]). C'est donc, selon A. Vandenbergue ([6]), la base du Stéphanien supérieur. Le prélèvement M. 240 a été fait au niveau — 226 m, dans la galerie Ouest, à 50 m de la recette du puits Bayard, dans la mine de houille de Brassac. Les tufs sont rhyolitiques, et contiennent une biotite non chloritisée.

Les mesures sur les biotites, ou sur les chlorites extraites des tufs ont été effectuées par dilution isotopique, suivant la méthode décrite par Aldrich, Davis, Tilton et Wetherill ([7]), avec un spectromètre de masse « Metropolitan Vickers de type M. S. 2 S ».

Les étalons internes (strontium 86 et rudidium 87 enrichis) ont été ajoutés en double, sur des parties aliquotes de la reprise par l'eau du résidu sec de l'attaque des biotites ou des chlorites. On a ainsi obtenu deux valeurs pour le rubidium 87, et deux valeurs pour le strontium 87 radiogénique, ce qui permet de calculer, pour chaque attaque, quatre valeurs de l'âge, dont trois seulement d'ailleurs sont indépendantes. Les attaques ont été répétées de une à quatre fois, suivant les échantillons.

On a utilisé les constantes analytiques suivantes :

^{87}Rb = 0,2785 pour 1 atome de rubidium normal,
^{87}Sr = 0,0702 pour 1 atome de strontium normal.

Les résultats analytiques ci-dessous sont donnés en microgrammes par gramme de biotite ou de chlorite. Le strontium radiogénique est désigné par la notation ^{87}Sr(r). Le strontium 87 total (radiogénique + normal) est désigné par la notation ^{87}Sr(t). Les attaques successives sont numérotées (1), (2), (3), (4).

Tuf des Malavaux M. 202 :

	(1)	(2)	(3)	(4)
^{87}Rb	149 - 147	151 - 153	154 - 150	151 - 149
^{86}Sr(r)	0,745-0,707	0,716-n. d.	0,727-0,735	0,716-0,724
^{87}Sr(r)/^{87}Sr(t)	0,270-0,263	0,267-n. d.	0,260-0,262	0,268-0,250

Tuf de Châteauneuf M. 209 :

	(1)	(2)
^{87}Rb	87,4 -87,1	84,9 - 86,3
^{87}Sr(r)	0,415-n. d.	0,411-0,406
^{87}Sr(r)/^{87}Sr(t)	0,055-n. d.	0,055-0,054

Tuf de Châteauneuf M. 210 :

	(1)
^{87}Rb	103 - 104
^{87}Sr(r)	0,514-0,501
^{87}Sr(r)/^{87}Sr(t)	0,128-0,132

Tuf de Brassac M. 240 :

	(1)	(2)	(3)
^{87}Rb	51,3 -51,6	50,5 - 51,0	52,3 - 50,1
^{87}Sr(r)	0,207-n. d.	0,214-0,214	0,220-0,224
^{87}Sr(r)/^{87}Sr(t)	0,081-n. d.	0,088-0,089	0,091-0,089

Les âges ont été calculés en utilisant la valeur ci-dessous de la constante de désintégration

$$\lambda = 1,47.10^{-11} \text{ ans}^{-1}.$$

Les résultats sont les suivants, en millions d'années :

Sommet du Viséen supérieur :

Biotite du tuf des Malavaux	(M. 202)	328 ± 5 M. A.
» » de Châteauneuf	(M. 209)	324 ± 4 M. A.
Chlorite du tuf de Châteauneuf	(M. 210)	334 ± 36 M. A.
Moyenne des tufs viséens		328 ± 3 M. A.

Base du Stéphanien supérieur :

Biotite du tuf de Brassac (M. 240)	288 ± 8 M. A.

L'erreur indiquée a été calculée à partir des écarts à la moyenne des valeurs de l'âge pour chaque échantillon, en se fixant un intervalle de confiance à 95 %, d'après des tables de Student Fisher ([8]).

La validité des résultats pour le Viséen peut être mise en doute, en raison de la chloritisation des biotites. Nous pensons qu'il s'agit d'une chloritisation pneumatolytique contemporaine de la mise en place des tufs, car le taux de chloritisation est indépendant de l'état d'altération de la roche. D'autre part, l'âge n'est pas affecté par les variations du taux de chloritisation, dans la limite des erreurs de mesure.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) A. HOLMES, *Trans. Edim. Geol. Soc.*, 17, 1960, p. 3 et 204.
(2) J. JUNG, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, Paris, 1946, p. 30-48.
(3) M. CHICHERY, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, Paris, 1942, p. 23.
(4) J. DIDIER, *Rev. Sc. Nat. Auvergne*, Clermont-Ferrand, 20, 1954, p. 3-48.
(5) G. MATHIEU, *Ann. Soc. géol. Nord*, Lille, 56, 1932, p. 232.
(6) A. VANDENBERGUE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1172.
(7) L. T. ALDRICH, G. L. DAVIS, G. R. TILTON et G. W. WETHERILL, *J. Geophys. Res.*, U. S. A., 61, n° 2, 1956, p. 215-232.
(8) E. MORICE et F. CHARTIER, *Inst. National de statistique*, Paris, 2, 1954, p. 520.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

GÉOLOGIE. — *Sur les formations anciennes de l'archipel de Pointe-Géologie (Terre Adélie).* Note (*) de M. **Pierre Bellair**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'archipel de Pointe-Géologie montre deux granites datant de deux phases distinctes. La granitisation de la série ancienne n'a pas oblitéré les filons basiques. La seule moraine visible montre la probabilité de formations sédimentaires sous la glace.

L'archipel de Pointe-Géologie, actuellement bien déglacé, est formé d'une poussière d'îles, d'îlots et d'écueils qui représentent les pointements sommitaux de la falaise bordière (rive gauche) du fjord submergé occupé par la langue du glacier de l'Astrolabe.

L'unité géologique de ces affleurements ne fait guère de doute, bien qu'une trentaine seulement de ces rochers isolés aient pu être touchés par débarquement, la majorité ayant été toutefois survolée en hélicoptère. Il s'agit toujours de roches métamorphiques et ignées, d'âge antécambrien présumé.

On ne connaît de roches sédimentaires que dans la moraine latérale du glacier de l'Astrolabe qui perce la glace à Pointe-Géologie. Il s'agit de grès rouges, à rattacher probablement à la formation des grès de Beacon, d'autant qu'on trouve également des blocs de dolérite verte comme dans cette série : ils permettent de supposer qu'à faible distance de la côte se trouve cachée sous la glace une série sédimentaire analogue à celle de la Terre de Victoria. Aucun fossile n'a été trouvé; pas davantage de calcaire marmoréen dont un échantillon avait été ramené, avec l'indication de provenance « Cap Géologie », par une expédition précédente [1] : il s'agissait sans doute d'un bloc « *lâché* » par un iceberg : de tels blocs sont courants sur les îlots de l'archipel (entre autres de magnifiques blocs de roches à énormes cristaux et des rhyolites).

Malgré la faible étendue de l'archipel, inclus dans un carré de 15 km de côté, et la petitesse des surfaces au-dessus du niveau marin (moins de 1/20e de cette surface) la structure géologique est extrêmement claire, grâce à la qualité exceptionnelle des affleurements.

A l'Est (île des Pétrels, Claude Bernard, Lion, Jean Rostand), existe une série granitogneissique de migmatites profondes, à grenats, cordiérite, sillimanite et magnétite, nébulitiques par endroits, mais en général assez bien litées. Les zones à grenats et à cordiérite semblent distribuées irrégulièrement plutôt que par couches. Elles montrent des cristaux de grande taille : jusqu'à 7-8 cm pour les grenats, de couleur rouge carminé. Les cordiérites, souvent très fraîches, montrent en lame mince de magnifiques auréoles polychroïques autour de petits zircons et des inclusions de sillimanite, en aiguilles fines ou moyennes, ainsi que des gouttelettes arrondies de magné-

tite. Le microcline et les plagioclases (andésine) sont abondants. La biotite est de teinte jaune verdâtre.

En certains points, des enclaves mélanocrates arrivent à former (entre autres à l'île du Lion) de véritables filons représentant vraisemblablement des sills ou coulées anciennes non digérés par le métamorphisme; ils contiennent soit un pyroxène rhombique pléochroïque en rose et partiellement ouralitisé, soit une hornblende vert clair et généralement du fer titané. L'association hypersthène-fer titané rappelle les complexes charnockitiques; les charnockites ont été signalés depuis longtemps à Cape Denison, à une centaine de kilomètres à l'Est. Mais il ne s'agit pas de charnockites au sens originel, puisqu'en général il y a des minéraux hydroxylés, hornblendes ou biotites, secondaires il est vrai.

C'est probablement dans une enclave de ce type qu'avait été prélevé l'échantillon de diorite, ramené par Dumont d'Urville ([2]) : toutefois il n'existe pas de filon sur le rocher du Débarquement, mais seulement des noyaux biotitiques.

Ces roches, dont le feuilletage a une direction quasi Nord-Sud, dans l'île des Pétrels, sont recoupées par un système de cassures et de petites failles orientées Ouest-Est ou Ouest-Sud-Ouest — Est-Nord-Est qui sont les traits structuraux les plus évidents lorsqu'on survole l'archipel.

D'autre part, brochant sur ces migmatites anciennes, un système de filons de granite grenu ou d'aplite, de teinte générale rose, peu ferromagnésien en général, mais avec éléments chloriteux, est manifestement injecté postérieurement.

Il marque une seconde phase de métamorphisme et d'injection, mais ceci n'apparaît vraiment nettement que dans les îles occidentales et septentrionales de l'archipel.

A l'Ouest et au Nord-Ouest, en effet, (îles du Gouverneur, Fram, Yfo, Hélène, récif Norsel, et partiellement dans l'archipel Du Moulin) ce granite rose devient prépondérant : il prend la place des lits feldspathiques blancs des migmatites précitées, écarte les lits ferromagnésiens et arrive même à les digérer.

Ceci doit se poursuivre vers l'Ouest, car le rocher Janet, seul pointement rocheux de la côte entre l'île la plus occidentale de l'archipel de Pointe-Géologie et le rocher X à 140 km plus à l'Ouest, situé par 139°10' de longitude, nous a semblé présenter le même aspect; deux tentatives de débarquement ont échoué et nous n'avons pu le voir qu'à faible distance.

Les îles occidentales de l'archipel, Hélène, Yfo, montrent toutefois encore d'importants restes de la granitisation ancienne, et également des filons de roches mélanocrates, témoins d'anciens sills ou coulées, ici métamorphisées en amphibolites. Des aplites à énormes feldspaths de couleur jaune existent également dans ces îles, à rapporter probablement à la première phase plutôt qu'à la seconde.

Il faudra évidemment des datations absolues, qui sont actuellement en cours, pour savoir si ces deux granitisations successives sont séparées par une longue période de temps ou si elles ne marquent que deux épisodes successifs d'une même orogénèse : notons toutefois qu'à un millier de

kilomètres plus à l'Ouest, les géologues russes de la base de Mirny ont décelé deux orogénèses successives datées de un milliard et demi et un milliard d'années environ; d'autre part, il semble bien que le socle de la Terre de Victoria montre également deux orogénèses : ce serait alors un caractère marquant de la quasi-totalité de la grande Antarctide.

(*) Séance du 8 mai 1961.
(1) E. AUBERT DE LA RÜE et P. TCHERNIA, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 995.
(2) G. HEURTEBIZE, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2209.

(Laboratoire de Géologie S. P. C. N., Paris, et Expéditions polaires françaises.)

RADIOGÉOLOGIE. — *Sur la possibilité d'utiliser le dosage du radon des eaux souterraines dans la prospection des gîtes uranifères.* Note (*) de M. **Georges Jurain**, transmise par M. Marcel Roubault.

Le dosage du radon dans les eaux souterraines permet une réelle localisation des zones minéralisées en uranium. Par sa sensibilité, sa rapidité, son faible prix de revient, cette méthode peut s'inscrire dans le schéma général d'une prospection et prend place entre la prospection stratégique et la prospection tactique.

Au cours de la première Conférence sur l'utilisation pacifique de l'Énergie atomique (Genève, 1955) ([1]), les représentants de l'U. R. S. S. avaient fait état de mesures systématiques de radon exécutées sur les eaux au cours de la prospection radiohydrogéologique des gisements d'uranium. Les documents publiés n'explicitaient guère la méthode, ni les résultats (A. A. Saoukov, P/626). Les représentants d'autres puissances exposaient l'état des travaux ayant porté sur les mesures de radon dans l'atmosphère du sol. L'utilisation des mesures du radon dans l'eau était alors fort controversée (Lovering, P/508; Stead, P/511; Davidson et Bowie, P/764).

La seconde Conférence (Genève, 1958) ([2]) montrait qu'un certain nombre d'auteurs de nationalités diverses avaient abordé ce sujet, soit en prospection générale (Gangloff, P/1244), soit systématiquement dans les sondages (Tanner, P/1908). La quasi-totalité des travaux avait porté surtout sur les teneurs en radon de l'atmosphère des sols. Enfin, la position des auteurs russes semblait être légèrement en retrait par rapport à 1955.

Nos travaux antérieurs sur la radioactivité due au radon des eaux souterraines (G. Jurain, 1958, 1960) ([3]), ([4]) nous avaient amené à conclure que les teneurs en radon des eaux, réparties en classes logarithmiques se distribuaient normalement dans une formation géologique homogène. Dans le cas de formation géologique renfermant des gîtes uranifères, la distribution des teneurs présentait un double mode et la droite de Henry (ajustement graphique à la loi logarithmique normale) se brisait en un certain point. Ce point pris comme seuil et les points de prélèvement dont les teneurs étaient supérieures à cette valeur étant reportés géographiquement et comparés aux indices uranifères connus par radiométrie et par géochimie montraient une coïncidence frappante.

Il nous semblait alors que le dosage systématique du radon dans les eaux souterraines pourrait devenir une méthode de prospection puisque capable de discriminer des zones minéralisées des zones non minéralisées.

Cependant, avant d'affirmer que cette technique puisse figurer dans les méthodes de prospection nous avons tenu à en éprouver la validité.

La contre-épreuve a été exécutée sur la zone couverte par le permis exclusif de recherches dit de « Bonnac-la-Côte » attribué au Commissariat

à l'Énergie atomique (Division du Limousin). Le service de Recherches de cette division disposait d'un certain nombre de données :

— levé géologique au 1/2 500e;

— levé radiométrique à la maille de 25 m;

— levés radiométriques à la maille de 5 m;

— levés géophysiques, tranchées, sondages sur les indices intéressants;

— résultats d'une campagne géochimique à la maille de 100 m sur les sols.

Afin de nous trouver dans les conditions les plus proches d'une application éventuelle de la méthode à la prospection, nous ignorions tout de l'étendue et de la nature des résultats déjà obtenus et nous avons tenu à travailler de façon indépendante.

285 prélèvements ont été exécutés sur les points d'eau (sources au sens géologique) rencontrés sur les 45 km^2 du permis, au cours d'une campagne de trois semaines.

Les résultats obtenus ont été groupés en classes logarithmiques comme les résultats de nos campagnes antérieures.

La droite d'ajustement à la loi lognormale s'est brisée à environ 100.10^{-10} C/l. Nous avons alors choisi deux seuils : l'un à 155.10^{-10} C/l, l'autre à 115.10^{-10} C/l. Les distributions géographiques des teneurs situées au-delà de ces deux seuils nous ont permis de tracer des zones d'anomalies.

Ces zones d'anomalies donnent une bonne correspondance avec les indices reconnus par les travaux de la Division.

Ainsi le seuil de 155.10^{-10} C/l permet de retrouver 70 % des anomalies, tandis que celui de 115.10^{-10} C/l en recouvre 90 %.

De plus, si les anomalies radon donnent une bonne correspondance avec les indices, elles ne semblent pas se grouper au hasard. La distribution des anomalies comparée avec la géologie fait apparaître une certaine convergence entre ces anomalies et la structure géologique (c'est-à-dire toute discontinuité du massif). Par exemple, certaines anomalies se superposent au tracé d'un filon de microgranite, de minette ou bien au contact de schistes cristallins et de la granulite, ou encore au contact de la granulite et du granite porphyroïde, c'est-à-dire en des régions où la circulation semble plus aisée, régions évidemment favorables à des minéralisations.

Limite d'emploi de cette technique. — Cette technique utilisant un dosage dans des eaux sera donc strictement liée au régime hydrographique. Il est évident que cette méthode sera inopérante dans les régions arides ou semi-arides. De plus, collines et éminences topographiques sans circulation aquifère seront des zones inexplorées.

Qualités. — Toute technique de prospection s'inscrivant dans un programme de recherche minière doit nécessairement justifier d'un certain nombre de qualités : sensibilité, rapidité, faible prix de revient.

Ces qualités sont réunies dans cette méthode, surtout la sensibilité qui, étant donné le faible mouvement propre des appareils et les valeurs élevées des teneurs en radon dans l'eau, donne un bon contraste.

En conclusion, le dosage du radon dans les eaux souterraines peut constituer une méthode de prospection. Par ses résultats et son faible prix de revient, elle peut s'inscrire dans le schéma général de la recherche de gisement uranifère. Utilisée en prospection générale, elle peut remplacer une campagne de prospection radiométrique aérienne. Mais il est également possible qu'elle constitue une phase de prospection semi-systématique. Elle se place alors entre la prospection stratégique tendant à circonscrire des zones favorables à une minéralisation et la prospection tactique ayant pour but de déceler le corps minéralisé lui-même.

Étant donné son essence, elle apporte un complément de renseignements mais ne peut en aucun cas remplacer la prospection radiométrique traditionnelle.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) *Actes de la première Conférence internationale des Nations-Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, vol. 6, Nations-Unies, Genève, 1956.

(2) *Actes de la deuxième Conférence internationale des Nations-Unies sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*, vol. 2 et 3, Nations-Unies, Genève, 1958.

(3) G. JURAIN, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 14, 1958, p. 348-350.

(4) G. JURAIN, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 20, 1960, p. 51-82.

(*Centre de Recherches radiogéologiques, Université de Nancy.*)

VOLCANOLOGIE. — *Quelques aspects du volcanisme de l'Hérault.* Note (*) de MM. **Pierre Hupé**, **Robert Brousse**, **Philippe Boegner**, **André Dupis** et **Jean-Jacques Réveille**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Description des cheminées d'explosion du département de l'Hérault, aux environs de Lodève. Ces cheminées sont associées, ou non, à des roches massives se présentant en dykes, sills, ou necks et fréquemment à des travertins. Les formations en question sont du type qui rappelle les célèbres cheminées d'explosion du Jura Souabe.

Dans le quadrilatère compris entre Lodève, Clermont-l'Hérault, Bédarieux et le Bousquet-d'Orb, le Causse jurassique est accidenté par plus d'une trentaine d'appareils volcaniques ([1]) dont un certain nombre, après avoir été reportés avec précision sur des levés géologiques d'ensemble au 1/15000e ([2]), ont été récemment réétudiés. Les données plus nombreuses qui résultent de nos dernières observations permettent de présenter une nouvelle classification des appareils éruptifs.

Le volcanisme de la région en question est surtout localisé sur les flancs Est et Sud de la large dépression tectonique du Causse des Plans, alors que sur le versant Ouest de celle-ci, à proximité du socle granitique précambrien du Mendic, ne se trouvent que deux pointements (près de Cussol et au Nord de Lunas). C'est dans l'axe même du Causse que l'activité volcanique a atteint son développement paroxysmal. Les manifestations éruptives aériennes y ont alors donné naissance à des coulées, les plus célèbres étant celles qui constituent le Plateau de l'Escandorgue.

Mais, en dehors de cette région, le volcanisme de l'Hérault est essentiellement caractérisé par la présence de *cheminées d'explosion* ou « *pipes* ». Ce sont des puits à parois verticales, présentant un contour circulaire ou elliptique. Leur diamètre le plus fréquent est d'une centaine de mètres, mais il oscille entre quelques mètres et 250 m. Leur remplissage, bréchique et hétérogène, est formé de blocs décimétriques à millimétriques de terrains sédimentaires et de roches ultra-basiques, notamment des péridotites, que cimentent des débris basaltiques, vacuolaires et plus ou moins finement divisés. Dans la plupart des cas, l'ensemble bréchique présente un débit en prismes grossiers et d'un diamètre de 1 à 10 m, perpendiculaires aux épontes du gisement. Chacune de ces cheminées d'explosion se décompose fréquemment en enveloppes emboîtées. Le cœur est essentiellement formé de débris basaltiques, alors que l'enveloppe externe est exceptionnellement riche en blocs sédimentaires. Ceux-ci sont presque tous jointifs et, dans cette couronne périphérique, il est possible de délimiter des zones où prédominent les débris de l'un ou l'autre des niveaux stratigraphiques du Causse (pélites rouges permiennes, dolomies blanches hettangiennes, etc.). On retrouve d'ailleurs, parmi ces roches sédimentaires, non seulement

celles qui entourent actuellement le « pipe », mais les roches plus récentes aujourd'hui érodées. Cela permet donc de supposer que l'extension verticale des cheminées s'est faite jusqu'aux terrains les plus superficiels du Causse. Leur genèse est par suite à rapprocher de celle des « *maare* » de l'Eifel (1) ou, de façon plus précise, du mode de formation proposé pour des *volcans du Jura Souabe* par Branco (3) et Cloos (4), volcans en tout points comparables à ceux de l'Hérault. A ces cheminées d'explosion sont ou non associées des roches basaltiques massives qui forment des necks, des dykes ou des sills. Parmi ces diverses variétés de groupement, nous pouvons distinguer, en un premier essai :

1° Un type rare, où la cheminée d'explosion n'offre aucune relation avec des roches en filon (Soulages).

2° Plus fréquemment, à la cheminée d'explosion sont associés des *dykes* qui recoupent le remplissage bréchique interne ou soulignent le contour circulaire du « pipe » (ring-dykes de Bellevue). Les plus nombreux, toutefois, s'éloignent de la formation et pénètrent dans les terrains sédimentaires (champ filonien de Roques-Arrièges, essaim de dykes du Rocher de la Vierge), en arrachant parfois des débris bréchiques qui constituent alors, sur une distance de 100 à 200 m, un revêtement de quelques mètres d'épaisseur (Bellevue).

3° L'association d'une cheminée d'explosion et de *sills* (Gèbre) est à rapprocher du cas précédent. Il est fréquent en effet de voir les dykes subverticaux s'infléchir pour former des filons-couches. Ces mêmes dykes peuvent d'ailleurs également se subdiviser en petites ramifications cylindriques et verticales, en simulant alors des necks embryonnaires (La Bergerie, au Nord-Est des Valarèdes).

4° En fait, l'association la plus habituelle est celle des cheminées d'explosion et des *necks* constitués de roches basaltiques à prismation divergente. Ces necks sont situés, soit au centre de la cheminée (cas général), soit en position excentrique (Gibret, Lavalette), et de plus, leur importance est variable par rapport aux brèches. Celles-ci ne forment parfois qu'une gaine étroite autour du neck (Mas Caudou, Les Plans), ou présentent, au contraire, un développement égal (Château de La Lieude), ou largement supérieur à celui du neck (Ouest du Château de La Lieude).

5° A ces appareils d'un type simple s'ajoutent des *ensembles complexes*, tel celui du Rocher de la Vierge. Dans ce cas, une cheminée d'explosion présentant un neck central est partiellement recoupée par une seconde cheminée possédant elle-même un neck médian, allongé en direction Nord-Sud. Enfin, de nombreux dykes, émergent à la périphérie de ce complexe.

Dans toute la région étudiée, les manifestations volcaniques jalonnent des cassures. L'une d'elles, notamment, la faille d'Olmet (1), longue de 10 km, est soulignée par des dykes basaltiques exceptionnellement riches en grands cristaux d'amphibole (atteignant 20 cm selon l'axe *c* d'allongement), par des cheminées d'explosion et, à certains endroits, par un remplissage de quartz à minéralisation de cuivre (azurite, malachite, chalcanthite). Ajoutons enfin que quelques manifestations tardivolcaniques ont parfois provoqué des dépôts sulfureux et des formations de mofettes et de sources thermales surchargées de gaz carbonique, ces dernières déjà signalées non loin de la région étudiée (1). Par leur action sur les calcaires, ces sources sont sans doute responsables de la formation des *travertins* qu'on trouve à proximité des cheminées d'explosion (Lavalette, Roques).

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) B. GÈZE, *Bull. Volcanol.*, 17, 1955, p. 73-89.

(2) PH. BŒGNER, *Dipl. Études Sup.*, Paris, 1961; A. DUPIS, *Dipl. Études Sup.*, Paris, 1961; J. J. RÉVEILLE, *Dipl. Études Sup.*, Paris, 1961.

(3) W. BRANCO, *Schwaben 125 Vulkanembryonen und deren tufferfüllte Ausbruchsröhren, das grösste Gebiet ehemaliger Maare auf der Erde*, Stuttgart, 816 pages, 115 figures, 2 cartes.

(4) H. CLOOS, *Geol. Runds. Zeit. Alg. Geol.*, 32, 1941, p. 703-800.

(Laboratoire de Géologie, Sorbonne, Paris.)

RADIOÉLECTRICITÉ NATURELLE. — *Sur une méthode permettant de connaître la ligne de force magnétique empruntée par un sifflement.* Note de M. **Claude Renard**, présentée par M. Jean Coulomb.

La réception à Kerguelen de sifflements du type « court » avec échos précédés d'un atmosphérique donne la quasi-certitude que les éclairs n'ont pas jailli au pied de la ligne de force magnétique passant par la station. La ligne de force empruntée par le sifflement reçu peut être connue en formant le rapport D_0/D_1. En effet si t représente le temps écoulé entre l'instant où l'éclair a jailli et l'instant où la fréquence instantanée f du sifflement est reçue, la relation

$$tf^{\frac{1}{2}} = D_0 + D_1 f + D_2 f^2$$

représente l'équation du phénomène avec quelques approximations. Les constantes D_0, D_1 et D_2 sont connues par la théorie magnéto-ionique ([1]) en particulier :

$$D_0 = \frac{1}{2c}\int_{\text{ligne de force}} \frac{f_0}{f_H^{\frac{1}{2}}}\,dS \qquad \text{et} \qquad D_1 = \frac{3}{4c}\int_{\text{ligne de force}} \frac{f_0}{f_H^{\frac{3}{2}}}\,dS,$$

où c représente la vitesse de la lumière, f_0 la fréquence de plasma ($f_0^2 = \alpha N$) et f_H la gyrofréquence en un point de la ligne de force dont dS représente un élément de longueur.

En posant $x = \sin L$, où L représente la latitude géomagnétique, L_0 étant la latitude du pied de la ligne de force empruntée ($x_0 = \sin L_0$), et en considérant le champ magnétique comme étant celui d'un dipôle situé au centre de la Terre dont le rayon est R, l'équation polaire d'une ligne de force entraîne

$$dS = R\,\frac{(1+3x^2)^{\frac{1}{2}}}{1-x_0^2}\,dx.$$

Avec les mêmes notations et en appelant f_e la gyrofréquence à l'équateur géomagnétique ($f_e \simeq 0{,}8$ Mc/s)

$$f_H = f_e(1-x_0^2)^3\,\frac{(1+3x^2)^{\frac{1}{2}}}{(1-x^2)^3}.$$

Pour pouvoir exprimer f_0 en fonction de x, le profil de la densité électronique très généralement adopté à l'heure actuelle ([2]) est de la forme

$$N = K f_H,$$

où N est le nombre d'électrons par centimètre cube au point considéré.

D_0 devient

$$D_0 = \frac{R\alpha^{\frac{1}{2}}K^{\frac{1}{2}}}{c(1+x_0^2)}\int_0^{x_0}(1+3x^2)^{\frac{1}{2}}\,dx$$

en considérant un trajet symétrique par rapport à l'équateur. De même pour D_1 :

$$D_1 = \frac{3 R \alpha^{\frac{1}{2}} K^{\frac{1}{2}}}{2 c f_e (1 - x_0^2)^4} \int_0^{x_0} (1 - x^2)^3 \, dx.$$

En intégrant

$$\boxed{D_0 = \frac{R \alpha^{\frac{1}{2}} K^{\frac{1}{2}}}{2c} \, \frac{x_0 (1 + 3 x_0^2)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{Log}\left[x_0 \sqrt{3} + (1 + 3 x_0^2)^{\frac{1}{2}}\right]}{1 - x_0^2},}$$

$$D_1 = \frac{3 R \alpha^{\frac{1}{2}} K^{\frac{1}{2}}}{2 c f_e} \, \frac{x_0 \left(1 - x_0^2 + \frac{3}{5} x_0^4 - \frac{1}{7} x_0^6\right)}{(1 - x_0^2)^4}.$$

En formant le rapport D_0/D_1 il vient

$$\boxed{\frac{D_0}{D_1} = \frac{f_e}{3} \, \frac{(1 - x_0^2)^3 \left\{ x_0 (1 - 3 x_0^2)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{\sqrt{3}} \operatorname{Log}\left[x_0 \sqrt{3} + (1 + 3 x_0^2)^{\frac{1}{2}}\right] \right\}}{x_0 \left(1 - x_0^2 + \frac{3}{5} x_0^4 - \frac{1}{7} x_0^6\right)}}$$

L'expression de D_0/D_1 ne comporte aucun terme inconnu autre que x_0. Puisque ce rapport est donné par les mesures exécutées sur les spectrogrammes des sifflements, il devient possible de connaître x_0, d'où la ligne de force empruntée.

D'autre part la constante de dispersion D_0 peut se mettre sous la forme

$$D_0 = A(x_0) K^{\frac{1}{2}}.$$

Le tableau suivant donne les valeurs numériques de D_0/D_1 et de $A(x_0)$ en fonction de x_0 :

x_0.	$\frac{D_0}{D_1}$ (c/s).	$A(x_0)$.
0,6	2,2773.10^5	207,94
0,7	1,3407 »	317,49
0,8	0,5520 »	536,99
0,9	0,0941 »	1 196,83

Grâce à cette méthode, il a été possible de déterminer par exemple K pour Kerguelen (latitude géomagnétique 57°, 2) le 1er octobre 1960 à 20 h 50 m T. U. La valeur trouvée est

$$K = 10^{-2} \text{ électrons/cm}^3\text{/c/s}.$$

La mesure a été faite sur un sifflement « court » assez pur et intense suivi de deux échos et précédé de l'atmosphérique générateur provenant de l'hémisphèreNord. La ligne de force empruntée passait par 57°, 7 de latitude géomagnétique. De plus, un autre sifflement beaucoup plus faible ayant la même origine que le premier et précédant celui-ci, avait emprunté

une ligne passant par 54°. Sa dispersion D_0 déduite des mesures est égale à celle calculée en prenant $K = 10^{-2}$ et $L_0 = 54°$, ce qui tend à prouver que le profil électronique adopté est très valable. D'ailleurs la valeur de K donne des densités électroniques comparables à celles trouvées par R. L. Smith et R. A. Helliwell ([2]), R. L. Dowden ([3]) et J. H. Pope ([4]).

([1]) CL. RENARD, *Bulletin des Terres australes et antarctiques françaises*, n° 14, janvier à mars 1961.

([2]) R. L. SMITH et R. A. HELLIWELL, *J. Geophys. Res.*, 65, n° 9, septembre 1960, p. 2583.

([3]) R. L. DOWDEN, *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, 20, mars 1961, p. 122.

([4]) J. H. POPE, *J. Geophys. Res.*, 66, n° 1, janvier 1961, p. 67.

(Terres Australes et Antarctiques françaises.)

AÉRONOMIE. — *Quelques résultats déduits de l'étude de la déformation de nuages artificiels de métaux alcalins.* Note (*) de M. **Jacques-Émile Blamont**, et Mlle **Jeanne-Marie Baguette**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons étudié en fonction du temps la forme des six nuages artificiels de métaux alcalins lancés à Hammaguir (Algérie) au moyen de fusées *Véronique* et dont le tableau résume les caractéristiques.

N.	Date.	Heure.	Altitude d'apogée (km).	Composition.
1.............	10 mars 1959	Soir	124	4 kg Na
2.............	12 » »	Matin	174	4 kg Na
3.............	2 » 1960	Soir	188	1 kg K 0,28 kg Na
4.............	5 » »	Matin	187	4 kg Na
5.............	13 juin »	Soir	176	1 kg K 0,28 kg Na
6.............	16 » »	Soir	180	1 kg Na 1 kg Li

Les alcalins sont émis pour un angle de dépression solaire de 5°,30 le soir et 12° le matin, à partir de l'altitude de 50 km jusqu'à l'apogée puis à la descente jusqu'au sol. Ils sont visibles par résonance optique au-dessus de 90 km pendant une durée qui peut atteindre le soir 44 m.

Ils se déforment d'une part sous l'action des vents et, d'autre part, parce qu'ils diffusent dans l'atmosphère. Une série de photographies du nuage prises par des caméras K-24 ($f = 17,5$ cm) ou OMERA ($f = 20$ cm) avec des expositions variant de 1 s à 2 m permet la mesure de la vitesse des vents et du coefficient de diffusion du sodium en fonction de l'altitude (¹).

L'étude complète sera publiée ultérieurement (Thèse de Mlle J. M. Baguette); les points particuliers suivants nous paraissent devoir être signalés :

1° *Répartition verticale des vents.* — Vitesse et direction des vents diffèrent d'un nuage à l'autre, mais l'on constate que si l'on trace la direction du vecteur vent en abscisses et l'altitude en ordonnées (*fig.* 1), on obtient des diagrammes qui se ressemblent : *la direction du vecteur vent change pour tous les nuages dans le même sens entre* 110 *et* 120 km. Le diagramme présente, soit une forme simple (nuages nos 2, 3 et 4), soit cette forme simple à laquelle se superpose une deuxième boucle entre 90 et 110 km (nuages nos 1, 5 et 6). Ce sens de rotation anticyclonique correspond aux prévisions d'une théorie de marée résonnante de période 12 h, et la zone où cette rotation prend place correspond à un fort gradient vertical de

température ([2]), conditions aux limites de la résonance. L'inversion de ce sens de rotation au-dessus de 120 km, qu'on observe sur tous les nuages, montre que cette théorie est insuffisante.

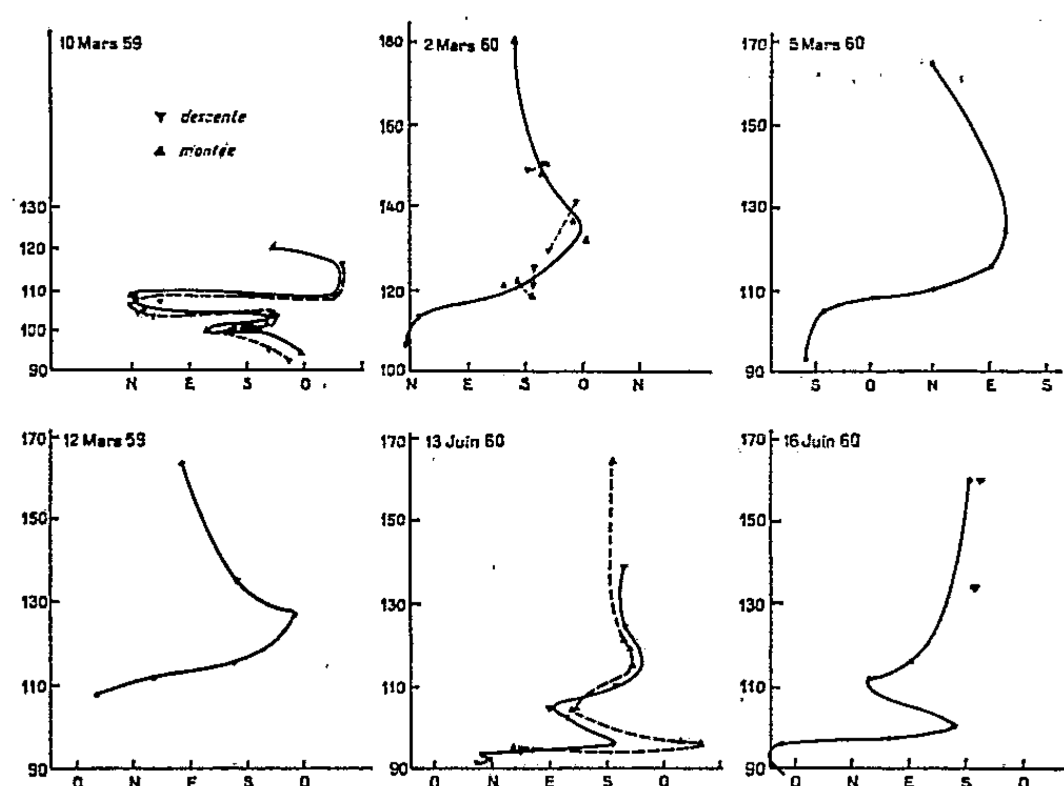


Fig. 1. — Direction du vecteur vent en fonction de l'altitude (exemple : E signifie un vent dirigé vers l'Est).

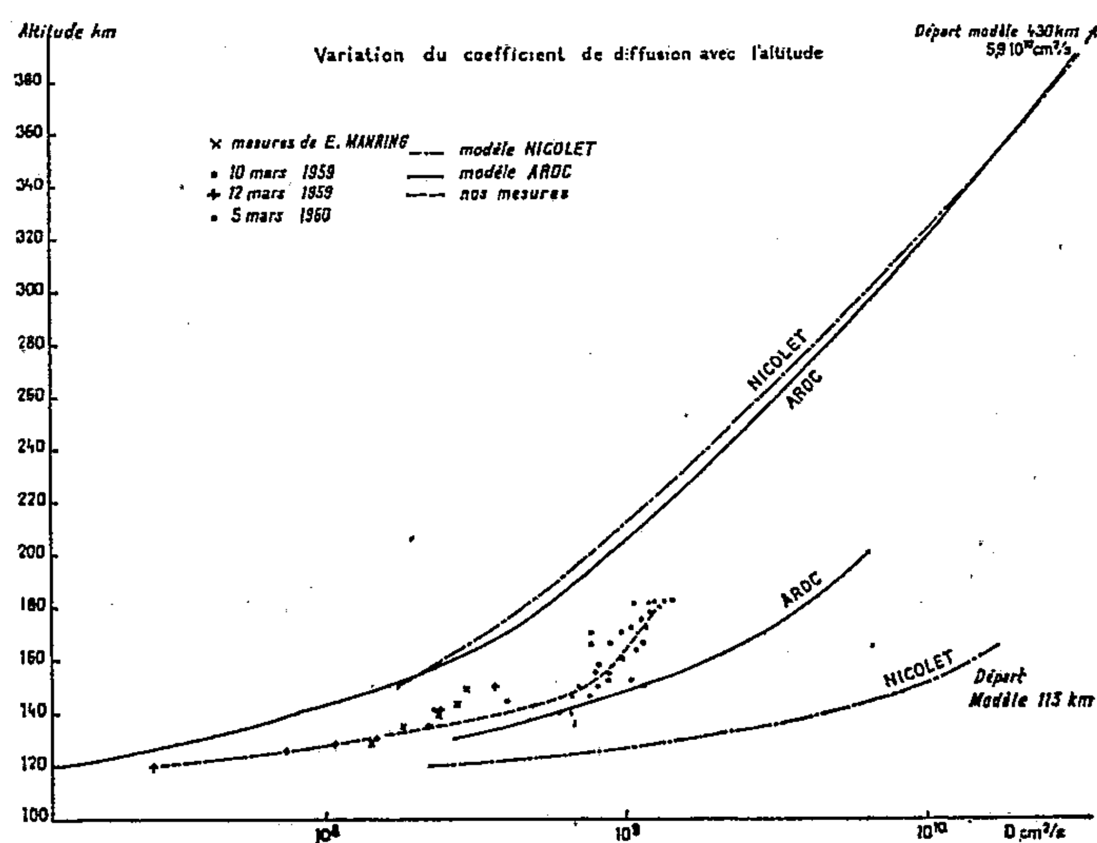


Fig. 2. — Variation du coefficient de diffusion avec l'altitude.

2° *Gradients verticaux.* — D'importants cisaillements apparaissent entre la limite supérieure de la zone de turbulence ([1]) et 120 km. Les gradients atteignent couramment la valeur de 40 m/s/km et jusqu'à 140 m/s/km pour le nuage n° 1 à l'altitude de 108 km. Les gradients verticaux sont faibles en dehors de cette région.

3° *Vents verticaux.* — Les vents sont essentiellement horizontaux mais nous devons signaler les faits suivants :

a. Le nuage n° 1 présente des phénomènes particuliers : à la limite de

turbulence (103 km), une fumée se détache de la traînée de sodium avec une vitesse ascendante de 6 m/s. A 105,5 km, 8 m après le tir, une branche lisse se cisaille et la partie inférieure s'écarte du nuage.

b. Le sommet du nuage n° 4 s'effondre à la vitesse de 67 m/s; le nuage n° 5 ne présente aucun mouvement vertical supérieur à 8 m/s; le sommet du nuage n° 6 tombe à la vitesse de 57 m/s. Des mouvements analogues ont été signalés par Groves (3).

4° *Diffusion*. — Les films possèdent un étalonnage photométrique selon la méthode de Barbier (4). Nous avons particulièrement étudié les nuages n°s 1 et 4 dont la position au zénith de l'observateur était très favorable. Nous mesurons la largeur L du nuage en fonction du temps selon la méthode (1), et déduisons de sa variation le coefficient de diffusion D pour chaque altitude. Cette largeur est difficile à définir puisque l'intensité réémise n'est pas proportionnelle au nombre d'atomes par centimètre cube à cause de la diffusion multiple de la lumière de résonance dans le nuage. Comme les mesures se font dans un intervalle de temps très court (4 m), pendant lequel le nombre d'atomes de sodium varie très peu, nous estimons que l'erreur commise en confondant intensité émise et nombre d'atomes reste constante pendant la mesure et en première approximation s'élimine du résultat. On définit alors la largeur comme dans (1).

La figure 2 représente les résultats. Les mesures marquées (x) ont été obtenues indépendamment par E. Manring qui a bien voulu nous les communiquer avant publication. La courbe en pointillé représente le mieux nos mesures. Les autres courbes sont déduites, soit du modèle ARDC (5), soit du modèle de Nicolet (6) en prenant comme point de départ, soit la valeur de D que nous avons mesurée à 113 km (1), soit la valeur de D mesurée par Schlovsky à 430 km (7). On remarquera la variation très brusque de D aux environs de 150 km à rapprocher des anomalies de densité déduites des perturbations des orbites de satellites (8).

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) J.-E. Blamont, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1248.

(2) P. Queney, Communication privée.

(3) G. V. Groves, *Nature*, 187, 1960, p. 1001.

(4) D. Barbier, *Ann. Astr.*, 7, 1944, p. 80.

(5) R. A. Minzner, A. Champion et H. Pond, *ARDC Model Atmosphere*, 1959, Air Force Survey in Geophysics, p. 115.

(6) M. Nicolet, *J. Geophys. Res.*, 64, 1959, p. 2092.

(7) I. Schlovsky et V. C. Kurt, *Satellites artificiels*, n° 5, Acad. Sc. U. R. S. S., 1959, p. 66.

(8) W. Priester, H. Martin et K. Kramp, *Nature*, 188, 1960, p. 200; H. K. Kallmann-Bijl. *J. Geophys. Res.*, 66, 1961, p. 787.

AÉRONOMIE. — *Les arcs émis par la raie rouge du ciel nocturne en Afrique.* Note (*) de MM. **Daniel Barbier**, **Gilbert Weill** et **Marc Fafiotte**, présentée par M. Jean Coulomb.

Dans une Note précédente [1], D. Barbier, G. Weill, J. Daguillon et J. Marsan ont fait connaître la structure de la couche du ciel nocturne qui émet la raie rouge 6 300 Å de l'oxygène au-dessus de l'Afrique. Les observations avaient été faites en avion pendant la seconde moitié de novembre 1960, c'est-à-dire à une période assez proche du solstice d'hiver. Elles avaient montré la présence de trois arcs lumineux, le premier situé au voisinage de 22° de latitude Nord, le deuxième au voisinage de l'équateur et le troisième à une latitude australe de — 15° à — 7°. Les deux premiers arcs étaient très intenses et le troisième faible et diffus.

On aurait pu penser qu'en période d'équinoxe les deux arcs extrêmes devraient être symétriquement placés par rapport à l'équateur et présenter des intensités comparables. Une nouvelle mission aérienne a eu lieu du 8 au 24 mars 1961 pour vérifier cette prévision.

L'appareil utilisé était encore un B 17 de l'Institut Géographique National. L'itinéraire suivi a été le suivant : Creil, In Salah, Zinder, Pointe Noire, Le Cap, Salisbury, Nairobi, Bangui, Zinder, In Salah, Creil.

Cette mission a permis les constatations suivantes :

1° L'intensité générale de la raie rouge avait sensiblement diminué par rapport au mois de novembre. Ce fait, certainement attribuable à la diminution de l'activité solaire, est confirmé par les observations faites à l'Observatoire de Haute-Provence.

2° L'arc boréal et l'arc situé au voisinage de l'équateur ont été retrouvés aux mêmes latitudes qu'en novembre; la seule différence appréciable est que l'arc boréal est en mars nettement plus faible que l'arc équatorial alors qu'en novembre il lui était au moins égal.

3° L'arc austral n'a pas été observé en mars.

Il est possible que l'arc austral ne soit pas une caractéristique permanente du ciel nocturne. Il est possible aussi que l'arc équatorial étant très dissymétrique, et les observations de novembre ayant été assez peu nombreuses aux latitudes correspondant à l'arc austral, ces circonstances aient pu donner l'illusion d'un arc austral. Nous penchons plutôt vers cette dernière interprétation.

Les deux arcs principaux situés vers la latitude de 22° Nord et vers l'équateur seront appelés dorénavant arc intertropical Nord et arc intertropical Sud. On remarquera qu'ils sont situés symétriquement par rapport à l'équateur magnétique et au voisinage immédiat des lignes où l'inclinaison magnétique au sol est de $\pm$ 30°.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) D. BARBIER, G. WEILL, J. DAGUILLON et J. MARSAN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 304.

(*Institut d'Astrophysique*).

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Solanacées. Développement du proembryon chez le* Capsicum annuum *L.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogénie du *Capsicum annuum* L. diffère de celle de toutes les autres Solanacées étudiées jusqu'ici par la production habituelle de tétrades en A_2 et B_2, à côté de quelques tétrades en C_2. Elle leur ressemble par les destinées identiques de la cellule *cb*.

Les *Capsicum* sont classés dans la tribu des Solanées et la sous-tribu des Solaninées ([1]). Par ses ovaires à deux, trois, quatre ou même cinq loges dans les espèces cultivées, par la sécheresse de ses péricarpes, le genre diffère assez nettement des autres Solaninées qui ont un ovaire habituellement biloculaire et un péricarpe très charnu. La structure de leur tégument séminal fait des *Capsicum* un type bien tranché auquel se rattachent étroitement les espèces de *Solanum* qui ont des graines dépourvues des pseudopoils résultant des épaississements longitudinaux des parois latérales de l'assise externe. A ce groupe se rattache le *S. sisymbrifolium* Lam. dont l'embryogénie est assez différente par sa grande irrégularité de celle des *Solanum* à graines pourvues de poils externes ([3]). Nous avons voulu vérifier, sur le *Capsicum annuum* L. si le développement de l'embryon était identique dans les deux espèces.

Chez le *Capsicum annuum*, la tétrade est le plus souvent de la catégorie A_2 (*fig.* 3, 5, et 7). ou B_2 (*fig.* 2, 4 et 6). Elle est rarement de la catégorie C_2 à laquelle on doit cependant rattacher les proembryons figurés en 8 et 9 et qui n'ont encore que cinq ou six cellules. Dans tous les cas, la cellule apicale *ca* du proembryon bicellulaire (*fig.* 1) fournit une épiphyse, une partie cotylée *sensu stricto*, la partie hypocotylée et les initiales de l'écorce au sommet radiculaire, régions fondamentales identifiables dans les proembryons les plus âgés (*fig.* 29 à 32). La cellule basale, *cb*, ne donne que le primordium de la coiffe et un suspenseur plus ou moins développé. Il est impossible de rattacher ces formes âgées plus spécialement à un type déterminé de tétrade. On peut tenter de le faire quand il s'agit de formes encore relativement jeunes, mais la tâche est rendue difficile par l'obliquité fréquente des parois. A partir des tétrades en A_2, il peut se former des embryons à quatre quadrants juxtaposés à la troisième génération (*fig.* 12), mais souvent l'une des cellules provenant de *ca* se divise tout d'abord transversalement et celle des deux cellules qui s'isole vers le haut semble devoir fournir une épiphyse (*fig.* 10). Dans le cas où les proembryons procèdent de tétrades en B_2, la cellule épiphysaire est normalement isolée à la troisième génération (*fig.* 11); les trois autres quadrants donnent la partie cotylée *sensu stricto*, *pco*, et un étage inférieur à partir duquel s'organisent la partie hypocotylée et les initiales de l'écorce au sommet

radiculaire (*fig.* 13, 15, 18, 21, 23, 25, 26 et probablement 27). D'autres formes proembryonnaires se rattachent assurément à des tétrades en C_2 (*fig.* 16, 17, 22 et 24). La cellule épiphysaire s'identifie alors à partir de l'étage *cc*, par formation de deux cloisons obliques qui apparaissent successivement à la troisième et à la quatrième génération cellulaires. Les trois autres cellules en *cc* fournissent la partie cotylée *sensu stricto*; coiffe et du suspenseur. Les divisions dans la cellule intermédiaire, *m*, de la

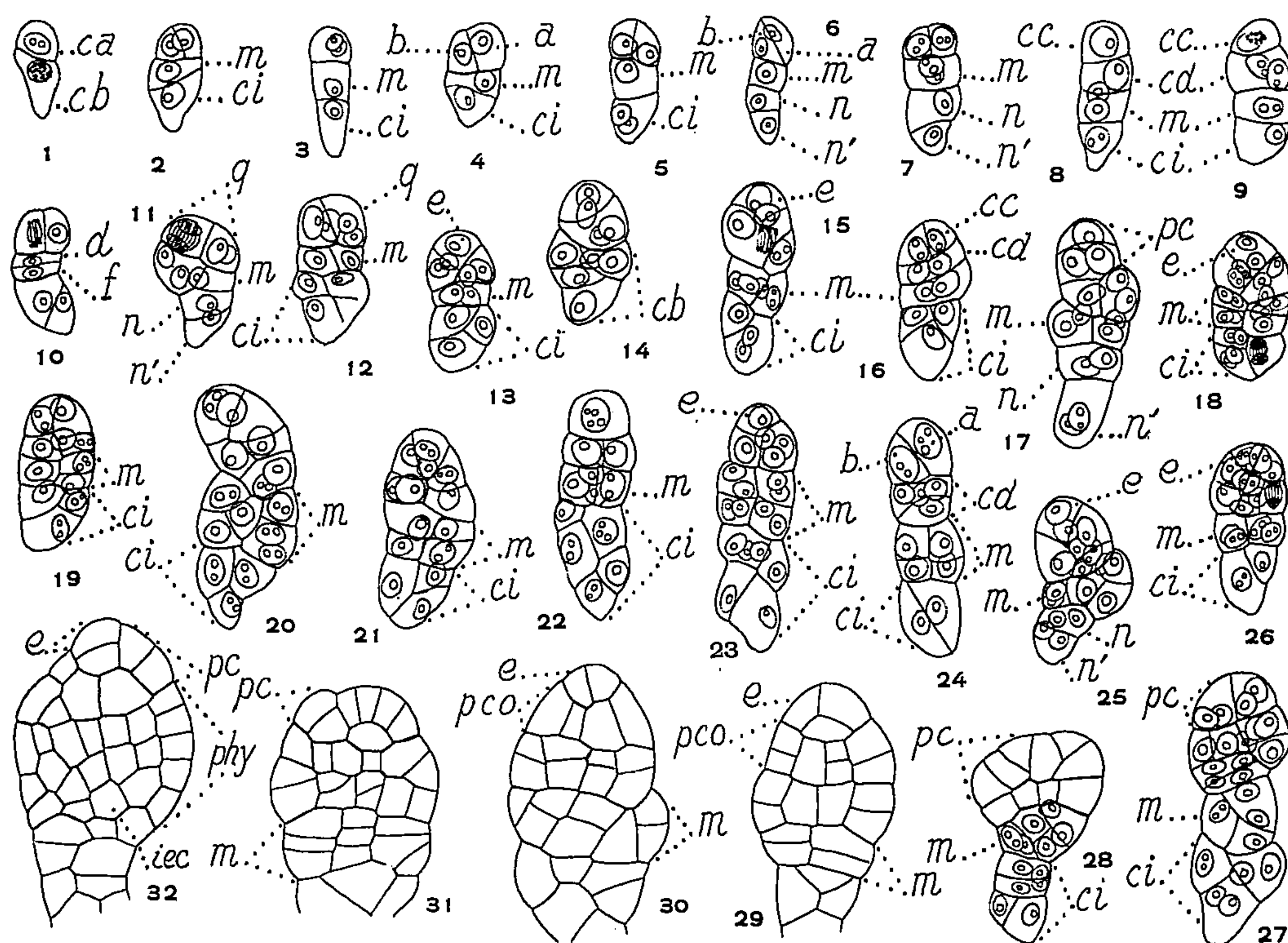


Fig. 1 à 32. — Développement du proembryon chez le *Capsicum annuum* L. *ca*, cellule apicale; *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellules-filles de *cb*; *a* et *b*, cellules-filles de *ca* dans les tétrades de la série B; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca* dans les tétrades de la série C; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *e*, épiphyse; *pc*, partie cotylée *sensu lato*; *pco*, partie cotylée *sensu stricto*; *phy*, axe hypocotylé; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire (G × 325).

l'étage *cd* donne le reste de l'embryon en dehors du primordium de la tétrade sont fort variables, la première cloison pouvant être longitudinale (*fig.* 7, 8, 9 et 13), transversale (*fig.* 10) ou oblique (*fig.* 11). Les mêmes variations dans le cloisonnement initial peuvent se produire au niveau de la cellule inférieure, *ci*, de la tétrade. Le fait remarquable est en tout cas, la tendance à la prolifération cellulaire que présente l'étage *m* aux stades proembryonnaires.

En définitive, le développement du proembryon chez le *C. annuum* est tout à fait différent de celui des Solaninées et même de toutes les autres Solanacées à l'exclusion de la tribu des Daturées ([3]), ([4]). Si l'on retrouve, en particulier chez les *Solanum*, des développements irréguliers, les formes

embryonnaires procèdent *toujours* de la tétrade en C_2. Par contre, R. Souèges a observé, chez le *D. Stramonium* ([4]) la formation éventuelle de tétrades en A_2 à côté de tétrades en C_2, beaucoup plus fréquentes. Les *Datura* ressemblent également aux *Capsicum* par l'obliquité habituelle des cloisonnements et l'importance fréquente prise par l'étage *m*.

Les *Capsicum* présentent cependant un intérêt tout particulier : les tétrades en A_2 sont beaucoup plus fréquentes que chez les *Datura* et il existe, en plus, des tétrades en B_2 qui créent une transition entre les tétrades du premier type et celles qui appartiennent à la catégorie C_2. On peut se demander si l'emplacement des *Capsicum* aux côtés de *Solanum* est vraiment justifié, si les Piments ne présentent pas avec les *Daturas* qui ont des fruits à parois sèches et un ovaire à deux loges normalement subdivisées par des fausses cloisons une parenté plus ou moins étroite.

En tout cas, les résultats confirment une fois de plus l'irrégularité habituelle du développement des Solanacées à embryons courbes, s'opposant nettement au développement régulier de celles qui ont des embryons droits ([5]), ([6]).

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) Engler et Prantl, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 4, 3 *b*, Leipzig, 1895.

(2) R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 9e série, 6, 1907, p. 1-125.

(3) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 236 et 555.

(4) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 352.

(5) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 163; 83, 1936, p. 570.

(6) P. Crété, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2128.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Modifications morphologiques provoquées chez le Ray-grass d'Italie* (Lolium italicum *A. Braun.*) *variété « Mayenne », par les acides 2.4-dichlorophénoxyacétique (2.4-D), 2 méthyl-4 chlorophénoxyacétique (M. C. P. A.) et 2-méthyl-4 chlorophénoxybutyrique (M. C. P. B.).* Note (*) de MM. **Roger Faivre-Dupaigre, Roland Leroux** et **Robert Longchamp**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le Ray-grass d'Italie traité au stade du tallage par des herbicides à base de 2.4-D, M. C. P. A., ou M. C. P. B. présente toute une série de modifications des tiges et des épis.

Du Ray-grass d'Italie, variété « Mayenne » a été semé en pleine terre et traité par des solutions ou émulsions aqueuses de 2.4-D, de M. C. P. A. ou de M. C. P. B., dont les concentrations correspondaient à des doses d'acide de 1, 2, 5 et 10 kg/ha. Les pulvérisations furent appliquées à deux



Fig. 1. — Principales modifications présentées par les tiges du Ray-grass d'Italie soumis à l'action du 2.4-D, du M. C. P. A. ou du M. C. P. B.

stades du développement de la graminée : en fin de tallage et à l'épiaison. Le premier traitement seul a produit des anomalies variées intéressant les tiges et les épis.

Anomalies des tiges. — Elles sont de trois types :

1° Le tallage devient aberrant. Il ne s'observe plus seulement à la base

de la plante (*fig.* 1 *a*) mais aussi pour les entre-nœuds situés au-dessus du sol (*fig.* 1 *b*) et les chaumes deviennent rameux comme ceux de la Flouve de Puel (*Anthoxanthum Puelli* Lec. et Lamot).

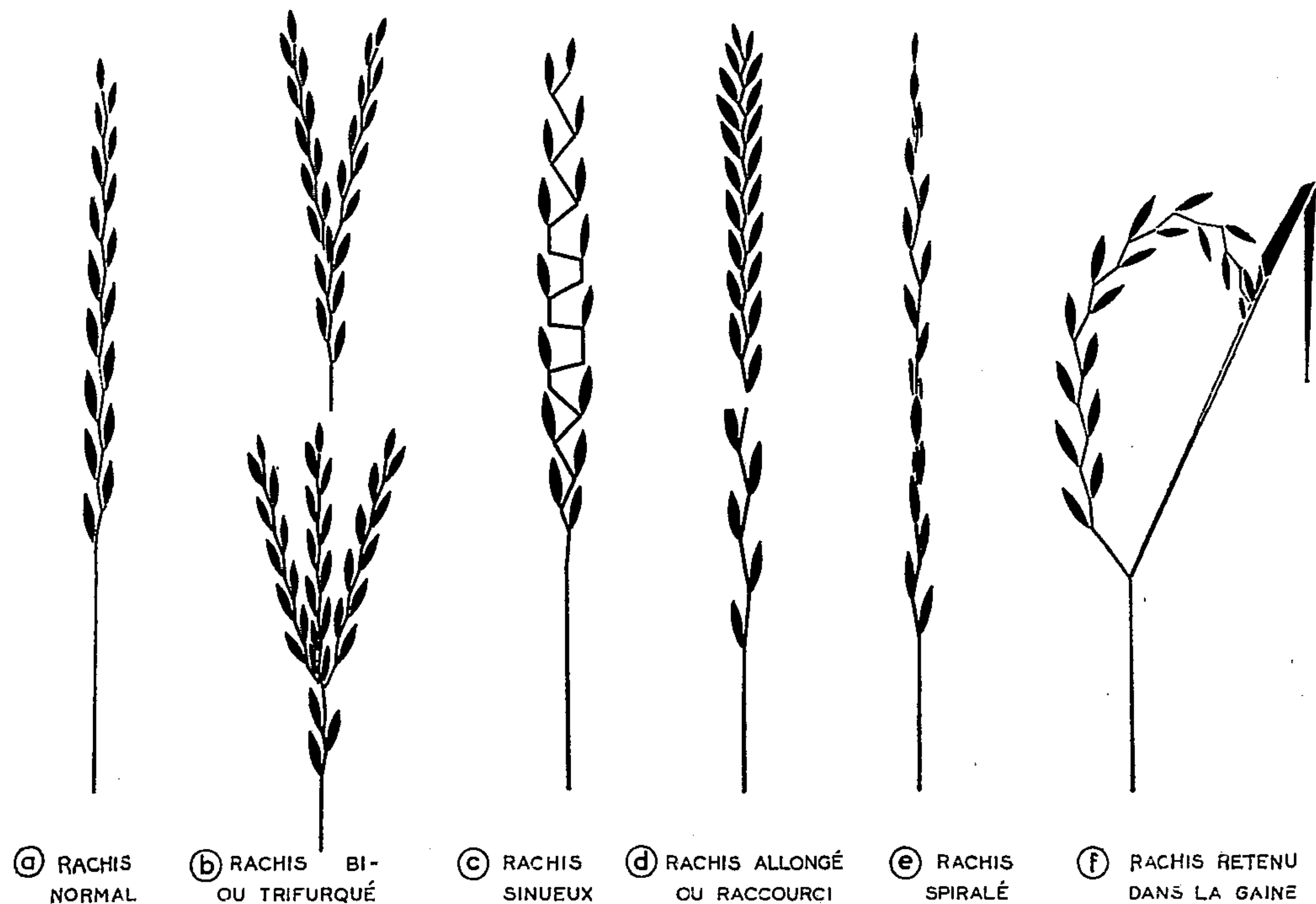


Fig. 2. — Divers types d'anomalies du rachis provoquées chez le Ray-grass d'Italie par l'action du 2.4-D, du M. C. P. A. ou du M. C. P. B.

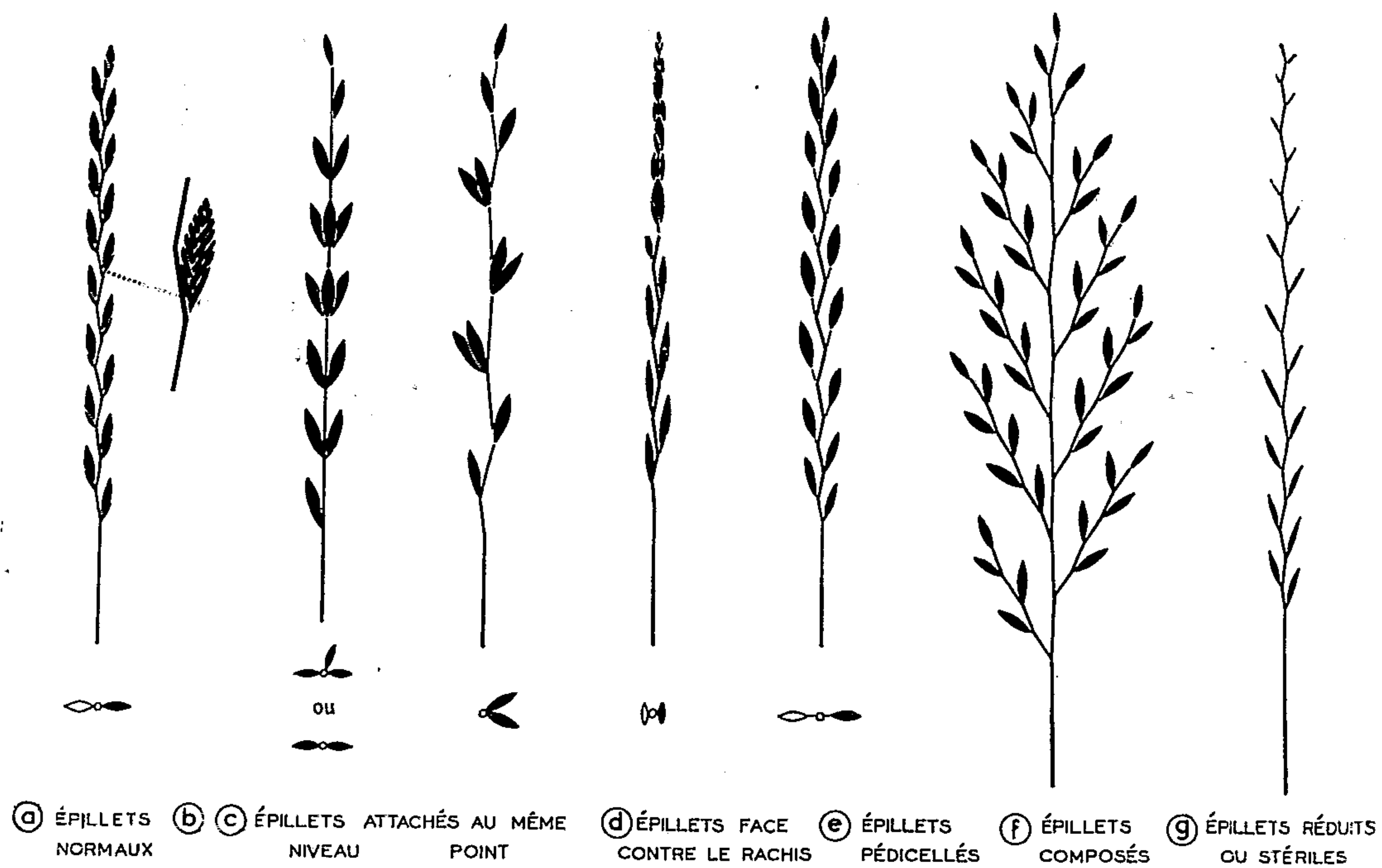


Fig. 3. — Divers types d'anomalies présentées par les épillets du Ray-grass d'Italie traité au 2.4-D, au M. C. P. A. ou au M. C. P. B.

2° Les entre-nœuds présentent des courbures, ce qui confère aux plantes un port couché rappelant celui de l'*Alopecurus geniculatus* (*fig.* 1 *c*).

3° Les nœuds sont également courbes. Leurs courbures sont inverses des courbures des entre-nœuds voisins et rétablissent le géotropisme normal, un moment altéré par les modifications de ces derniers (*fig.* 1 *c*).

Anomalies des épis. — L'épi normal de Ray-grass d'Italie est droit. Il est constitué d'épillets sessiles, alternes, disposés dans un plan en touchant le rachis par un de leurs côtés. Il possède une douzaine de fleurs (*fig.* 2 *a* et 3 *a*). Les épis des plantes traitées présentent des modifications du rachis et des épillets.

1° *Anomalies du rachis.* — Elles sont nombreuses, le rachis pouvant être bifurqué ou trifurqué, sinueux, allongé ou raccourci, spiralé, courbe enfin parce que retenu dans la gaine de la dernière feuille (*fig.* 2).

2° *Anomalies des épillets.* — Elles ne sont pas moins variées et peuvent être groupées en six catégories : épillets attachés au même niveau ou au même point, épillets touchant le rachis par une face, épillets pédicellés, épillets composés, épillets présentant un nombre réduit de fleurs et épillets stériles (*fig.* 3). Quand les épillets sont tournés de 90° (*fig.* 3 *d*), ils sont disposés comme ceux d'un Chiendent et quand ils sont composés (*fig.* 3 *f*), l'épi rappelle celui d'une Fétuque.

Ces différents types d'anomalies, décrits séparément, peuvent s'observer simultanément sur la même plante, la même tige, parfois sur le même épi.

Notons que des anomalies des épillets ont déjà été obtenues par Jeater (1) et par Sen (2) chez *Lolium perenne* L. dans des conditions analogues. Ces modifications rappellent en outre les altérations obtenues par des traitements identiques sur les céréales, chez lesquelles le tallage s'est aussi montré comme un stade de sensibilité accrue (3), (4), (5), (6).

La confrontation de ces résultats souligne l'unité des modifications provoquées par les substances hormonales chez des graminées diverses.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) R. S. L. JEATER, *Intern. res. group on weed control*, Oxford, 5-6 avril 1960.

(2) K. M. SEN, *Intern. res. group on weed control*, Oxford, 5-6 avril 1960.

(3) E. ÅBERG et DENVART, *Ann. Roy. Agric. Coll. Sweden*, 14, 1947, p. 366-372.

(4) R. LONGCHAMP, M. ROY et R. J. GAUTHERET, *Ann. I. N. R. A.*, 2, 1952, p. 305-327.

(5) P. ZONDERWIJK, *Verslagen en mededelingen van den Plantenzieckten kundige dienst te Wageningen*, n° 111, 1959, 223 pages.

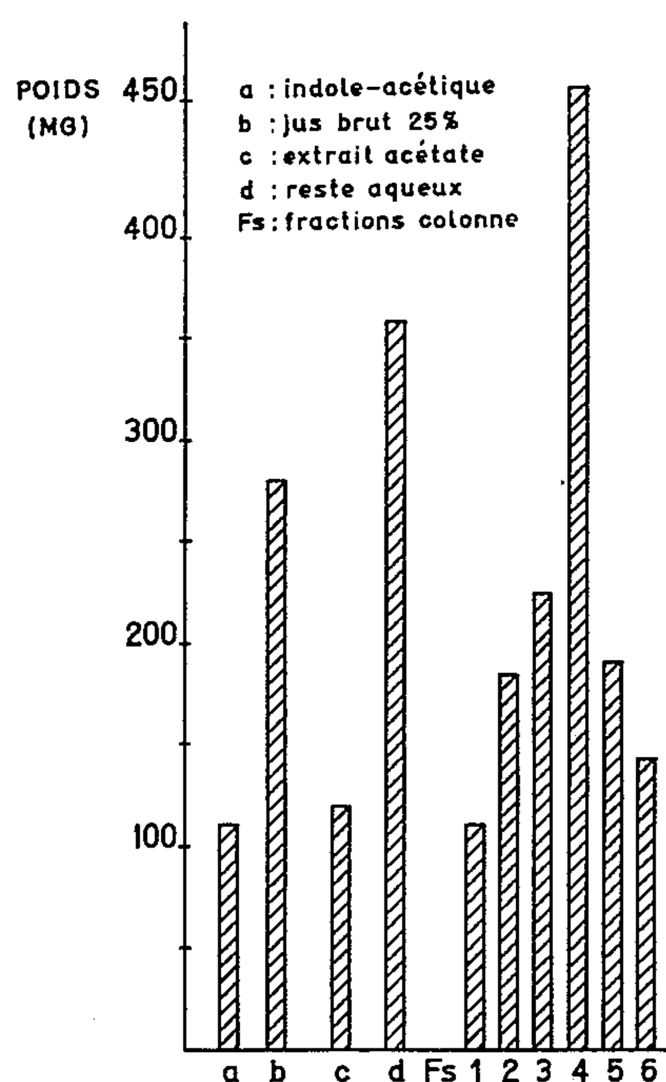
(6) L. DETROUX, *Les herbicides et leur emploi*, Duculot, Gembloux, 1960, 220 pages.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur un inhibiteur de multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac présentant certaines propriétés de facteur de croissance.* Note (*) de MM. **Étienne Maïa** et **Claude Martin**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Divers essais ont permis de séparer du jus brut de fruits verts de Tomate une fraction présentant deux propriétés distinctes : elle stimule la croissance de tissus de Carotte et inhibe la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac.

Un certain nombre d'observations et de travaux tendent à prouver que la teneur en virus des différents organes d'une plante malade est d'autant plus faible que l'organe étudié est physiologiquement plus jeune [1], [2], [3], [4].

On sait aussi que les cultures de tissus de Tabac infectées par le virus de la Mosaïque du Tabac, contiennent de 30 à 40 fois moins de virus que les feuilles de plantes malades [5]. Il semble donc que dans les organes



Activité de différentes fractions du jus de fruits verts de Tomate sur la croissance d'explantats de Carotte.

et tissus en voie de croissance active, la synthèse des nucléoprotéines normales se fasse au détriment de celle qui aboutit à la nucléoprotéine-virus, contrairement à ce qui se passe dans les organes adultes [G. Morel [6] et L. Hirth [7]].

Y. Gendron [8] puis Hirth [7], ont d'autre part montré que le « lait de Coco » brut, facteur de croissance remarquable des cultures de tissus, inhibe partiellement la synthèse de certains virus des végétaux.

Ces faits nous ont conduit à rechercher d'autres extraits végétaux renfermant des substances capables, à la fois, de stimuler la croissance de tissus normaux et d'inhiber la multiplication de virus phytopathogènes.

Pour cela, nous avons éprouvé à chacune des étapes de son fractionnement l'activité du jus de fruits verts de Tomate sur la croissance d'explantats de Carotte et de Topinambour et sur la multiplication d'une souche du virus de la Mosaïque du Tabac. Nous avons vérifié, comme l'a montré J. P. Nitsch ([9]) que l'extrait par l'acétate d'éthyle de ce jus brut stimule, en présence d'auxine, la croissance des tissus de Topinambour; mais divers essais ne nous ont pas permis de mettre en évidence une quelconque action de cette fraction sur la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac.

Le « reste aqueux » de cette extraction par l'acétate d'éthyle, inactif sur la croissance des tissus de Topinambour, favorise par contre considérablement celle des tissus de Carotte (*figure*), et inhibe la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac. Les propriétés intéressantes de ce « reste aqueux » nous ont incité à en poursuivre l'étude. Par chromatographie sur colonne de poudre de cellulose (28×320 mm) et élution au moyen d'un gradient alcool-eau, nous avons pu retrouver intégralement dans l'une des fractions obtenues (fraction que nous avons appelée F_4) (*figure*) l'activité initiale du jus brut sur la croissance d'explantats de Carotte.

Trois types différents d'essais, nous ont permis de montrer que cette même fraction inhibe de façon très nette la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac.

Dans une première série d'essais, nous l'avons pulvérisée sur un hôte hypersensible, le *Nicotiana glutinosa*, 3,6 ou 12 h après l'inoculation par le virus. Nous avons observé de cette façon une réduction très nette de la taille des lésions locales chez les plantes traitées par rapport aux plantes témoins. Si cette observation n'est pas une preuve absolue de l'inhibition de multiplication du virus, elle peut cependant en être un indice.

Une deuxième série d'essais, réalisés par la technique des disques flottants, le dosage du virus étant effectué par la méthode des lésions locales (technique des demi-feuilles) nous a d'ailleurs permis de démontrer cette action (tableau I).

TABLEAU I.

Disque prélevés 3 h *après inoculation;*
dosage du virus réalisé après 48 h *de séjour des disques en boîtes de Pétri.*

Dilutions de la fraction active.	Nombre de lésions locales sur demi-feuilles témoins.	Nombre de lésions locales sur demi-feuilles traitées.	% de lésions locales par rapport aux témoins.
1/1	29-32-37-38	4-5-9-3	16
1/2	37-34-33-28	3-10-9-7	21
1/4	43-44-37-41	25-16-12-21	44

Un troisième essai, bien que moins significatif, nous a enfin permis de vérifier ces résultats; des *Nicotiana Tabacum* var. *Samsun* inoculés sur cinq feuilles par une suspension de virus de la Mosaïque du Tabac, furent pulvérisés avec la fraction active, 3, 6, 9, 24 et 48 h après l'inoculation. Le dosage du virus des feuilles inoculées fut réalisé de la même façon que précédemment, 24, 48 et 72 h après inoculation. Les résultats de l'un de ces essais figurent dans le tableau II.

TABLEAU II.

Heures de traitement après inoculation.	Heures de prélèvement après inoculation.	Nombre de lésions sur demi-feuilles témoins.	Nombre de lésions sur demi-feuilles traitées.	% de lésions locales par rapport aux témoins.
3-6-9	24	80-64-88-81	32-43-37-34	53
3-6-9-24	48	71-64-79-83	48-53-61-51	72
3-6-9-24-48	72	51-61-59-78	47-51-36-40	73

Tous ces essais montrent qu'il existe dans le fruit vert de Tomate une substance capable d'inhiber au moins les premières phases de la multiplication du virus de la Mosaïque du Tabac et qui présente en outre certaines propriétés de facteur de croissance.

L'isolement du composé actif est en cours de réalisation ainsi que l'étude de son mode d'action.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) R. N. SALAMAN, *Philos-Trans.*, B, 229, 1938, p. 157-217.
(2) P. LIMASSET, P. CORNUET et Y. GENDRON, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1888.
(3) P. LIMASSET et P. CORNUET, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1971.
(4) G. MOREL et C. MARTIN, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1324.
(5) H. AUGIER DE MONTGREMIER et G. MOREL, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 688.
(6) G. MOREL, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1948.
(7) L. HIRTH, *Rev. Gén. Path. Vég. et d'Ent. Agr.*, 34, 1960, p. 49-163.
(8) Y. GENDRON, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1974.
(9) J. P. NITSCH, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 102, 1955, p. 519-532.

(*Laboratoire de Biochimie de la Station centrale de Pathologie végétale, I.N.R.A.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur la germination des graines de quelques* Nicotianæ *résistantes au Mildew du tabac* (Peronospora tabacina *Adam*). Note (*) de MM. **Camille Izard** et **Pierre Schiltz**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Certaines *Nicotianæ* résistantes au Mildew du tabac ont tendance à produire des graines dormantes. L'influence favorable de la lumière, du nitrate d'uranium et de l'acide gibbérellique sur la levée de la dormance est démontrée.

La germination des graines de diverses *Nicotianæ* ou de leurs hybrides, est parfois difficile à obtenir dans les conditions normales, des phénomènes de dormance pouvant se manifester. De tels phénomènes ont été notamment observés chez des espèces ou hybrides plus ou moins résistants au mildew. En raison de l'importance de cette maladie et de l'intérêt que peut présenter la culture de ces hybrides, il a paru indispensable de rechercher des moyens de lever la dormance des graines. Dès 1956, nous avions attiré l'attention sur l'utilité pratique de traitements par la lumière et le nitrate d'uranium ([1]), ([2]). Il est également connu que l'acide gibbérellique peut, dans certains cas, lever la dormance; c'est ainsi qu'il exerce une action favorable sur la germination des graines de l'orobanche parasite du tabac ([3]).

Nous avons donc repris nos recherches avec les espèces suivantes : *N. debneyi* Domin, *N. megalosiphon* Heurck et Mueller, *N. goodspeedii* Wheeler et *N. Knightiana* Goodsp. Nous avons également éprouvé deux lots A et B de la variété de tabac « Hicks résistant », lignée industrielle, obtenue et introduite en grande culture en Australie, après croisement de *N. tabacum* L. avec *N. debneyi*; le lot A était constitué de graines traitées par l'hypochlorite de sodium à 1 % pendant 15 mn, puis lavées et séchées, suivant la technique préconisée en Australie pour lever la dormance; le lot B comprenait des graines provenant de la dernière récolte effectuée dans le pays d'origine et n'ayant subi aucun traitement particulier.

Dans tous les cas, les graines étaient disposées sur papier filtre imbibé, soit d'eau, soit de solution de nitrate d'uranium ou d'acide gibbérellique et laissées à l'étuve réglée à 27°C; une série était soumise à l'action de la lumière continue (lampes « lumière du jour », 2 800 lx), l'autre série restant à l'obscurité. Le relevé des graines germées était effectué chaque jour.

1. *Action de la lumière sur la germination.* — Nous donnons ci-après, le pourcentage de graines germées, d'une part, pour les espèces et, d'autre part, pour les deux lots de la variété « Hicks résistant ». C'est volontairement que nous n'avons pas fait figurer sur le tableau, le pourcentage observé après le 10e jour, puisque ce dernier relevé représente en fait, la *faculté germinative* de l'échantillon éprouvé, et que le pourcentage du 5e jour traduit son *énergie germinative* qui, à elle seule, donne les plus sérieuses indications sur la régularité de levée de graine.

TABLEAU I.

Influence de la lumière sur la germination.
(Pourcentage de graines germées à la lumière : L et à l'obscurité : O.)

	N. debneyi.		*N. mégalosiphon.*		*N. knightiana.*		*N. goodspeedii.*		Hicks R. A.		Hicks R. B.	
Jours.	L.	O.	L.	O.	L.	O.	L.	O.	L.	O.	L.	O.
3...	0	0	6	0	74	0	78	14	12	0	24	0
4...	0	0	34	8	79	2	90	19	56	5	56	4
5...	**0**	**0**	**43**	**14**	**80**	**2**	**93**	**27**	**62**	**10**	**62**	**11**
6...	2	1	50	18	80	2	93	27	67	10	69	14
7...	4	4	55	25	82	6	95	27	67	13	70	19
8...	11	5	55	30	83	12	95	27	67	17	70	21
9...	16	6	56	42	84	57	95	27	68	22	70	21
10...	**16**	**6**	**56**	**49**	**84**	**63**	**95**	**27**	**68**	**28**	**70**	**24**

Les résultats ci-dessus, montrent clairement que la vitesse de germination est considérablement augmentée, lorsque les graines sont soumises à un traitement continu par la lumière. De plus, en ce qui concerne la germination des deux lots de la variété « Hicks résistant », il apparaît que l'hypochlorite de sodium n'exerce pas une action profonde sur la levée de dormance.

2. *Action du nitrate d'uranium.* — Les recherches antérieures ayant montré que le meilleur résultat était obtenu avec la concentration de 1 g/l, nous n'avons expérimenté que cette dose; de plus, ainsi que nous l'avions signalé, un traitement excédant trois ou quatre jours devenant toxique pour les plantules, les graines n'ont séjourné que 48 h sur les solutions actives, celles-ci étant ensuite remplacées par de l'eau. Les essais ont été conduits à la lumière et à l'obscurité mais nous ne donnerons, ci-après, que les résultats obtenus dans ce dernier cas, puisqu'en présence de lumière, la levée de dormance s'effectue normalement; signalons toutefois un très léger effet synergique avec l'association lumière-nitrate d'uranium. De plus, nous n'avons pas expérimenté avec *N. goodspeedii*, un contrôle du stock de graines ayant révélé une évolution rapide vers une maturité normale, se traduisant par un taux de germination appréciable, à la lumière comme à l'obscurité.

TABLEAU II.

Influence du nitrate d'uranium sur la germination à l'obscurité.
(Pourcentage de graines germées sur uranium : U et sur eau : T).

	N. debneyi.		*N. mégalosiphon.*		*N. knightiana.*		Hicks R. A.		Hicks R. B.	
Jours.	U.	T.	U.	T.	U.	T.	U.	T.	U.	T.
3.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4.....	0	0	36	16	5	0	25	5	8	4
5.....	**0**	**0**	**57**	**33**	**7**	**0**	**38**	**10**	**26**	**11**
6.....	8	0	66	52	8	1	52	10	28	14
7.....	8	0	71	60	10	1	55	13	39	19
8.....	10	1	72	61	10	1	61	77	45	21
9.....	11	1	73	62	17	3	64	22	45	21
10.....	**13**	**2**	**73**	**62**	**26**	**4**	**64**	**28**	**46**	**24**

Bien que moins efficace que le traitement en lumière continue, il apparaît cependant que le nitrate d'uranium exerce, comme il fallait s'y attendre, un effet favorable sur la germination des graines à l'obscurité.

3. *Action de l'acide gibbérellique.* — Après quelques expériences préliminaires, nous avons utilisé l'acide gibbérellique à la concentration de 100 mg/l. Ci-après, les résultats obtenus à l'obscurité, avec des lots de graines particulièrement dormantes.

TABLEAU III.

Influence de l'acide gibbérellique sur la germination à l'obscurité.

(Pourcentage de graines germées sur acide gibbérellique : G et sur eau T).

	N. debneyi.		*N. mégalosiphon.*		*N. knightiana.*		Hicks R. A.		Hicks R. B.	
Jours.	G.	T.	G.	T.	G.	T.	G.	T.	G.	T.
3.....	0	0	48	1	70	0	52	0	48	0
4.....	0	0	67	4	74	1	78	0	81	0
5.....	1	0	67	13	88	1	81	1	90	3
6.....	18	1	67	19	88	1	83	5	92	4
7.....	22	4	67	19	89	3	83	6	93	8
8.....	27	5	67	22	90	5	83	8	93	9
9.....	31	8	67	41	90	10	83	16	93	13
10.....	33	8	67	59	90	13	83	29	93	14

Il ne nous paraît pas nécessaire de commenter les résultats obtenus. Nous ajouterons cependant que des essais de traitement par l'acide gibbérellique ont donné entière satisfaction, dans les conditions de la pratique culturale où une levée suffisante, rapide et homogène devient indispensable.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) C. IZARD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2027.

(2) C. IZARD, *Ann. Inst. Tabacs*, 2, n° 3, 1956, p. 61-95.

(3) C. IZARD et H. HITIER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2659.

(*Institut Expérimental du Tabac, Bergerac.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Rendements et caractères analytiques des huiles végétales extraites par l'éthanol et par les solvants usuels.* Note (*) de Mlles **Marie-Thérèse François**, **Suzanne Heinrich** et M. **Jean Pelt**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'emploi de l'éthanol dans l'analyse des corps gras n'est pas nouveau puisque Chevreul, en 1823, l'utilisa pour procéder au fractionnement du beurre ([1]). Mais c'est 100 ans plus tard que l'alcool fut employé pour le traitement industriel des huiles; un brevet français relatif à l'extraction de l'huile de soja, obtenu en 1924 et exploité en Chine, apporte les premières indications concernant l'utilisation technique de ce solvant ([2]). Dans la plupart des procédés plus récents mis en œuvre aux États-Unis, on facilite l'extraction des glycérides par l'éthanol en opérant sous pression de façon à maintenir le solvant à l'état liquide, malgré la température élevée du milieu (120-130°) ([3]).

Lorsque le miscella est abandonné au refroidissement il se trouble, une phase huileuse se sépare, on la recueille pour la débarrasser du peu d'alcool qu'elle retient en solution (10 % environ) tandis que la phase alcoolique peut être réintroduite telle quelle dans le circuit. L'avantage de la méthode est d'offrir une économie importante de calories puisqu'elle permet d'éviter la distillation de miscellas dont la teneur en lipides, dans les meilleures conditions de la technique, ne dépasse jamais 35 %.

Au cours de recherches dirigées par l'un de nous depuis une douzaine d'années, des précisions ont été peu à peu apportées quant aux conditions de l'extraction des graines oléagineuses par l'alcool et aux caractères des huiles obtenues.

Grâce à un appareil construit spécialement pour fonctionner sous pression, des essais de laboratoire ont été conduits sensiblement dans les conditions du traitement industriel et appliqués à des graines de lin, d'arachide et de colza. Si, pour les deux premières de ces espèces, le procédé a fourni des huiles brutes comparables aux huiles extraites par l'hexane avec l'avantage de la rapidité de l'extraction joint à celui de n'avoir à éliminer qu'une faible quantité de solvant, il a présenté de sérieux inconvénients dans le cas des huiles de colza. Celles-ci sont très visiblement altérées, leur couleur foncée et leur odeur désagréable ne disparaissent que partiellement par un raffinage classique. Nos essais ultérieurs ont donc été poursuivis dans un appareil fonctionnant sous la pression atmosphérique pour une température voisine de celle de l'ébullition de l'éthanol (azéotrope, 97°).

Dans ces conditions, la vitesse d'extraction est très variable. Si l'on excepte le cas particulier des huiles présentant une solubilité élevée dans

l'alcool (huile de ricin et huiles constituées de glycérides d'acides cyclopenténiques), la durée de l'extraction se trouve en relation directe avec la teneur en acides gras libres de la matière première ([1]). Les glycérides neutres sont solubilisés dans l'alcool grâce à la présence des acides gras libres, de telle sorte que la vitesse de l'opération va sans cesse en diminuant au fur et à mesure de l'appauvrissement du milieu en acides gras et l'épuisement total de la graine exige un nombre respectable d'heures. De plus, à froid, la présence d'acides gras dans le solvant, imprime une certaine solubilité aux glycérides neutres qui se trouvent ainsi soustraits à la phase huileuse, de ce fait le rendement est plus ou moins sensiblement abaissé. En contrepartie l'huile insoluble à froid dans l'éthanol présente toujours une acidité libre assez faible; ce qui est particulièrement avantageux, lorsqu'il s'agit d'une matière première qui, pour une raison quelconque, renferme une huile acide (amandons d'olive vieux = l'indice d'acide de l'huile extraite par l'hexane est de 15,6, celui de l'huile extraite par l'alcool de 0,6). L'extraction par l'alcool offre donc l'avantage indiscutable de fournir une huile sensiblement neutre.

A partir de lots de graines oléagineuses d'origines diverses nous avons systématiquement examiné le rendement en huile et les caractères des produits obtenus par extraction au moyen de solvants usuels et d'éthanol. Les résultats consignés dans le tableau suivant appellent différents commentaires.

		Rdt (%).	I. A.	Matières insaponifiables (%).	P %.
Amandons frais ([5])	Éthanol	30,7	0,6	1,1	0,008
	Hexane	38,7	1,2	1,5	0,032
Amandons vieux	Éthanol	23	0,6	-	-
	Hexane	31,5	15,6	-	-
Caloncoba echinata ([6])	Éthanol	45	0,5	0,6	0,007
	Hexane	48,7	1,8	0,8	0,014
Lin ([7])	Éthanol	32,4	0,4	0,6	0,003
	Hexane	34,6	1,4	0,7	0,006
Arachide	Éthanol	35,2	0,2	0,4	0,004
	Hexane	45	3,2	0,5	0,012
Germe de maïs ([8]).	Éthanol	41,2	0,4	0,9	-
	Hexane	51,2	3	1,2	-

La teneur en matières insaponifiables est toujours abaissée lorsqu'il s'agit d'extraction par l'éthanol. Il en est de même pour les phosphoaminolipides. Au cours de l'extraction ceux-ci sont partiellement hydrolysés de telle sorte qu'une partie des aminoalcools et des acides phosphatidiques mis en liberté, reste en solution dans la phase alcoolique. Il en résulte que les huiles extraites par l'éthanol ont perdu une certaine quantité de constituants tensioactifs et qu'elles sont ainsi comparables à des huiles partiel-

lement démucilaginées, dont le traitement ultérieur doit se trouver facilité par leur aptitude diminuée à la formation de mousses, qui, par leur présence, compliquent les opérations d'élimination du solvant et certaines méthodes de raffinage.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) Chevreul, *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, Paris, 1823, p. 280.

(2) Brevet français n° 677.247, 24 juin 1924, Paris, Société Minami Manshu Tetsudu Kabushiki Kaisha (Chine).

(3) J. Mayolle, *Bull. Inf. Iterg*, 6, n° 2, 1952, p. 96-101.

(4) J. Mayolle, *Bull. Inf. Iterg*, 4, nos 9-10, 1950, p. 453.

(5) S. Heinrich, *Contribution à l'étude de l'amandon d'olive* (*Thèse Doct. Pharm.*, Nancy, 1960).

(6) J. Pelt, *Contribution à l'étude des huiles de Chaulmoogra africaines* (*Thèse Doct. Pharm.*, Nancy, 1959).

(7) M.-Th. François et K. Khangy, *Bull. Inf. Iterg*, 6, n° 7, 1952, p. 331.

(8) A. S. Vieux, *De l'extraction de l'huile de germes de maïs par les solvants organiques usuels, notamment par l'éthanol et traitement au moyen de ce solvant par le procédé liquide-liquide d'une huile brute* (*Thèse Doct.*, Paris, 1959).

(*Faculté de Pharmacie de Nancy.*)

ZOOLOGIE. — *Possibilité de régénération caudale chez* Allolobophora icterica *Savigny* (*Oligochète, Lumbricidæ*) *en dehors des périodes de diapause.* Note (*) de M. **Michel Saussey**, présentée par M. Louis Fage.

Au cours de la diapause, *Allolobophora icterica* régénère régulièrement les segments amputés dans la région caudale. Mais cette régénération postérieure peut aussi s'effectuer en dehors des périodes d'immobilité.

Les nombreuses recherches portant sur la régénération postérieure des Lombriciens ont montré que, selon les espèces, le développement réparateur des segments des régénérats s'effectuait, soit à n'importe quelle période de la vie des Oligochètes, soit seulement au cours de la diapause.

Dans le cas d'*Eisenia fœtida* Savigny, Oligochète qui, tout au moins dans nos régions, ne semble jamais entrer en diapause, l'amputation est suivie très rapidement et en toute saison de l'édification d'un régénérat. J'ai pu vérifier personnellement cette observation classique bien établie par de nombreux chercheurs.

Au contraire, chez *Allolobophora terrestris* Sav. f. *typica* et *Allolobophora terrestris* Sav. f. *longa* Ude, Abeloos et Avel [1] ont prouvé que la régénération, dans la région post-clitellienne, était strictement limitée à la période de diapause naturelle. Michon [2], provoquant à volonté une diapause expérimentale par une lente dessiccation du milieu d'élevage, a retrouvé la même limitation chez cinq espèces et variétés du genre *Allolobophora* : *A. terrestris* f. *typica*, *A. terrestris* f. *longa*, *A. caliginosa* Sav. f. *typica*, *A. caliginosa* Sav. f. *trapezoides* Dugès, *A. chlorotica* Sav. ne peuvent régénérer la partie postérieure du corps en dehors de la période de diapause.

Mes premières recherches sur la diapause d'*Allolobophora icterica* [3] semblaient conduire aux mêmes conclusions que les observations préalablement rassemblées sur les autres *Allolobophora* : un certain nombre des *A. icterica* récoltés depuis 1954, dans la nature, pendant leur diapause estivale, présentaient des régénérats en voie d'édification. Dans les conditions expérimentales, l'enroulement obtenu par dessiccation ménagée du milieu d'élevage s'était aussi régulièrement accompagné du remplacement des segments préalablement amputés dans la région caudale.

Cependant, à l'occasion d'une étude expérimentale des modalités de la régénération postérieure d'*A. icterica*, entreprise au début de juillet 1960, sur des individus en phase clitellaire, je me suis aperçu que l'espèce étudiée pouvait régénérer des segments caudaux en dehors de toute diapause.

Depuis cette date, plus de 600 individus ont été amputés à différents niveaux : 1° en avant du clitellum (intersegment 32/33); 2° légèrement en arrière du clitellum (intersegments 49/50 à 59/60); 3° dans la région

moyenne du corps (intersegments 69/70 à 99/100). Les sections ont été pratiquées, tantôt sur des individus dont le tube digestif était plein de terre, tantôt sur des vers préalablement soumis à un jeûne de quelques jours. Répartis par lots de dix, les Oligochètes opérés ont ensuite été placés dans des cristallisoirs d'une contenance de 1000 ml, remplis aux deux tiers de terre, protégés contre la dessiccation par un opercule et maintenus à une température peu variable (18-20°); afin de maintenir la saturation de ce milieu d'élevage, les cristallisoirs ont reçu un arrosage bi-hebdomadaire, le taux d'humidité du milieu étant évidemment régulièrement contrôlé.

Dans ces conditions et, bien qu'aucun cas d'enroulement n'ait été observé, une notable partie des Lombriciens (qu'ils aient ou non jeûné avant l'amputation) a régénéré la région disparue. L'apparition du blastème de régénération s'est généralement produite au cours de la troisième semaine suivant l'opération, mais dans certains cas, et surtout pour les vers non soumis au jeûne avant l'opération, elle semble avoir été plus tardive, ne débutant qu'au cours du second mois.

Il est sans doute important de signaler que, dans de nombreux cas, les processus régénératifs n'ont pas entraîné la disparition du clitellum, contrairement à ce que plusieurs auteurs ont constaté au cours de la régénération postérieure d'*E. fœtida*. Cette remarque permet d'opposer, dans une certaine mesure, la régénération en phase active d'*A. icterica* à la régénération en diapause, qui s'effectue toujours chez des individus dont les caractères sexuels somatiques ont subi une régression très marquée, probablement en raison du jeûne auquel ces individus sont alors soumis.

L'existence de la régénération en dehors de la diapause ainsi établie au cours de recherches expérimentales, a d'ailleurs été confirmée, pour les conditions naturelles, par la récolte, à la fin d'octobre 1960, dans un champ dont le sol était alors saturé d'humidité, d'un individu parfaitement actif et présentant un régénérat. Il semble toutefois que cette régénération en phase active, chez *A. icterica*, soit nettement moins fréquente que la régénération au cours de la diapause.

La régénération postérieure d'*A. icterica* peut ainsi s'effectuer suivant l'une ou l'autre des deux conditions antérieurement connues, mais isolément, chez les autres Lumbricidæ : pendant la diapause, c'est-à-dire en période d'immobilité et de jeûne d'une part, ou en dehors de celle-ci, c'est-à-dire en période d'activité d'autre part, quoiqu'il reste à préciser si les individus se nourrissent alors normalement. Mais, si dans le premier cas, tous les vers amputés dans leur région caudale régénèrent, la régénération n'affecte, dans la seconde alternative, qu'une fraction de l'effectif des individus opérés. Des recherches sont actuellement en cours afin de préciser les causes de ces irrégularités et d'établir si les *A. icterica* n'ayant pas produit de nouveaux métamères dans les deux mois qui suivent l'amputation finiront par régénérer très tardivement ou s'ils devront attendre,

pour le faire, une période de diapause (naturelle ou expérimentale) ultérieure.

On voit donc que l'espèce *A. icterica* ne se singularise pas seulement, par rapport aux autres représentants du genre *Allolobophora*, par les aspects très particuliers de sa diapause; les facultés régénératrices dont jouit cette espèce, n'étant pas limitées à la période d'enroulement, contribuent encore à l'opposer, dans le domaine biologique, aux espèces du genre *Allolobophora* étudiées jusqu'ici. Dans l'état présent de nos connaissances, *A. icterica* apparaît d'ailleurs, par sa double potentialité régénératrice, comme un cas unique parmi les Lumbricidæ.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 99, 1928, p. 737-739.

(2) *Thèse de Doctorat*, Société Française d'Imprimerie et de Librairie et Imprimerie Marc Texier Réunies, Poitiers, 1954.

(3) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2411.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.*)

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Rôle du têtard de* Rana esculenta *L. comme second hôte intermédiaire dans le cycle d'*Ascocotyle branchialis *nov. sp.* (Trematoda, Digenea, Hetreophyidæ). Note (*) de M. **Jean Timon-David**, présentée par M. Louis Fage.

Le genre *Ascocotyle* Looss 1899 groupe des espèces d'Hétérophydés de très petite taille parasites, à l'état adulte, d'Oiseaux et de Mammifères. Le cycle de quelques-unes d'entre elles est partiellement connu; le second hôte signalé jusqu'ici est un Poisson. C'est ainsi que I. Ciurea (1933) a attribué à *A. coleostoma* (Looss) une métacercaire à double couronne de crochets qu'il a observée une seule fois dans les branchies de *Mugil cephalus* C. V. en Roumanie; P. R. Burton (1956) a décrit les métacercaires d'*A. leighi* trouvées enkystées dans le cône artériel de *Mollinesia latipinna* Le Sueur, en Floride et celles d'*A. tenuicollis* E. W. Price dans la même situation chez *Gambusia affinis holbrooki* (Girard); une autre espèce non précisée a été signalée en grand nombre dans le cône artériel de *Cyprinodon variegatus* (Lacépède) par W. H. Leigh (1959). La paroi de ces derniers kystes est extrêmement épaisse.

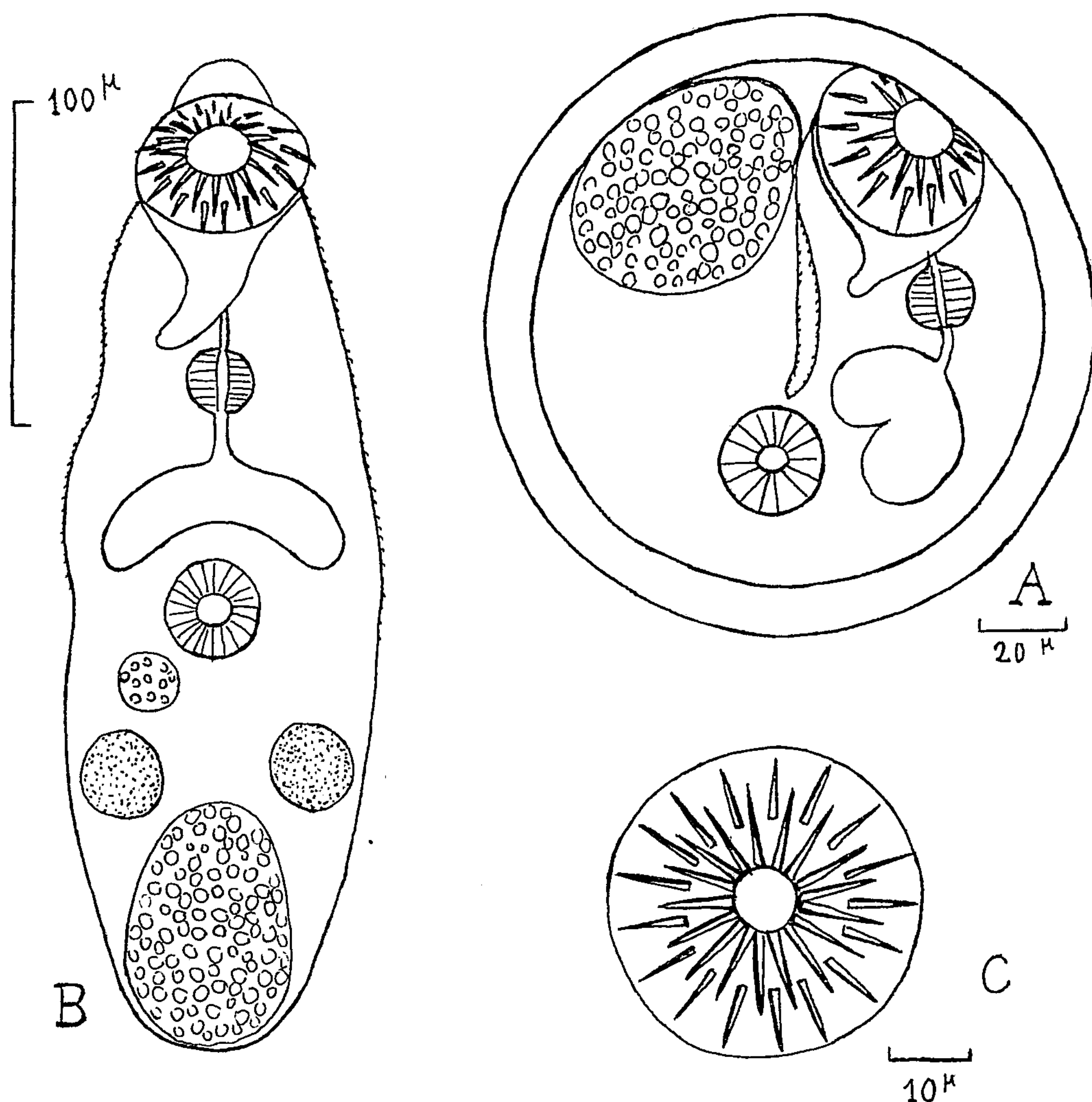
J'ai découvert la présence régulière de nombreuses métacercaires d'*Ascocotyle* dans les branchies internes des têtards de *Rana esculenta* L. Il ne s'agit pas d'une contamination accidentelle : dans le gîte étudié, le taux du parasitisme atteint 100 % et j'ai suivi l'infestation constante depuis quatre ans. Le matériel provient des marais du Sagnas, entre Berre et Saint-Chamas (Bouches-du-Rhône). Chaque têtard héberge en moyenne une vingtaine de kystes, irrégulièrement répartis de chaque côté; leur localisation dans les branchies est élective : je ne les ai jamais observés dans d'autres organes.

Ces kystes sont de très petite taille, ce qui rend leur étude particulièrement difficile; ils sont régulièrement sphériques (diamètre mesuré sans compression : 90 à 95 μ); leur paroi très épaisse (11 à 14 μ) résiste à toute tentative de dissection sous la loupe binoculaire. La larve, visible par transparence, montre des mouvements incessants et très actifs, soulignés par les déplacements de concrétions réfringentes de la vessie.

Les kystes font saillie dans la lumière des capillaires branchiaux où leur présence provoque une réaction intense des tissus de l'hôte; leur paroi se colore franchement en rouge sur les coupes traitées par la picrofuchsine. Tout autour se développe un réseau de fibrilles collagènes (épaisseur : 6 à 10 μ), doublé extérieurement d'une couche de mélanoblastes chargés de gros blocs irréguliers de pigment. Certains kystes présentent des adhérences avec les cartilages des arcs branchiaux.

Je suis parvenu à libérer la larve en soumettant les kystes à une digestion artificielle par la trypsine à pH 8. Dans ces conditions, au bout d'un séjour

de 60 à 90 mn à l'étuve, à 37°, la moitié des larves ont été dékystées. La morphologie très caractéristique de ces parasites permet de les rapporter sans hésitation au genre *Ascocotyle*. L'étude du matériel vivant, coloré au rouge neutre ou au bleu de crésyl brillant, a donné les résultats suivants :



Formes larvaires d'*Ascocotyle branchialis* nov. sp.
dans les branchies internes des têtards de *Rana esculenta* L.
A, métacercaire enkystée (kyste comprimé sous lamelle);
B, sujet dégagé du kyste représenté en extension;
C, ventouse orale en vue apicale.

Le corps, fusiforme, est revêtu d'une cuticule épineuse; il se prolonge antérieurement par un court lobe préoral. La longueur totale, qui varie notablement selon l'état de contraction et d'aplatissement, est comprise entre 250 et 300 µ; la largeur entre 65 et 75 µ. La ventouse orale est parfaitement circulaire en vue apicale (diamètre 38 à 44 µ), mais paraît ovale à grand axe transversal chez les sujets aplatis vus ventralement; elle est

armée d'une double couronne d'épines très aiguës qui alternent régulièrement; leur nombre est de 16 à 18 par couronne. Les épines de la rangée proximale mesurent 1,8 à 2 μ d'épaisseur à leur base et sont longues de 9 à 10 μ; celles de la rangée distale sont un peu plus courtes (8 à 9 μ). La ventouse orale se prolonge postérieurement par une expansion musculaire sinueuse qui se rétrécit progressivement et se termine un peu avant le niveau du pharynx.

L'acétabulum (28 à 30 μ) est situé un peu en arrière du milieu du corps. Le tube digestif comprend un long prépharynx (40 à 42 μ), un pharynx un peu plus large que long (24 × 21 μ), un œsophage assez court (15 à 18 μ). Les deux cæcums se dilatent en ampoules et ne s'étendent pas au-delà du niveau du bord antérieur de l'acétabulum; ils sont bourrés d'éléments chromophiles et se colorent électivement avec intensité par le rouge neutre.

Deux testicules arrondis (30 à 32 μ) sont situés symétriquement de chaque côté du corps, en arrière de l'acétabulum. L'ovaire est représenté par une zone plus chromophile post-acétabulaire. Les vitellogènes et l'utérus ne sont pas encore développés. La vessie sphérique occupe la partie postérieure du corps; elle renferme un grand nombre de concrétions arrondies et réfringentes (2 à 4 μ). Les cellules à flammes de l'appareil excréteur n'ont pas été observées.

Ces caractères ne correspondent à aucune des espèces d'*Ascocotyle* décrites; je propose donc le nom d'*A. branchialis* nov. sp. pour ce parasite des têtards de *Rana esculenta* L.

Diverses tentatives ont été faites en vue d'obtenir la forme adulte correspondante : contaminations expérimentales de canards, de poulets, de pigeons et de jeunes chats. Jusqu'à présent un seul résultat positif a été obtenu chez un pigeon qui avait ingéré six têtards. L'examen soigneux du contenu intestinal pratiqué 65 h après le repas infestant a permis d'obtenir un sujet unique, long de 470 μ et renfermant des œufs. Je me borne, pour le moment, à le signaler, attendant d'avoir obtenu une série d'exemplaires pour en donner une description détaillée.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(*Faculté des Sciences de Marseille,*
Laboratoire de Zoologie.)

ENTOMOLOGIE. — *L'action parasitaire d'*Aphidius brassicæ (*Hyménoptère Aphidiidæ*) *sur son hôte :* Brevicoryne brassicæ (*Homoptère Aphididæ*). Note (*) de MM. **Gérard Broussal** et **Robert Gaumont**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Aphidius brassicæ est un petit Hyménoptère qui, à l'état larvaire, vit en parasite interne du Puceron cendré du chou (*Brevicoryne brassicæ*), et l'un de nous, dans une Note antérieure ([1]), a récemment étudié les grandes lignes de son cycle évolutif.

En effet, *Aphidius brassicæ* ne provoque la mort de son hôte qu'au terme de son développement larvaire et nous nous proposons ici d'étudier plus spécialement les modalités de la nutrition du parasite et l'action sur son hôte de la présence des divers stades larvaires dudit parasite.

L'œuf est déposé dans l'hémocœle du Puceron en un point indéterminé du corps et nous avons pu (sur coupe) observer des œufs placés dans le corps de l'hôte indifféremment en position ventrale ou en position dorsale.

L'œuf est de très petite taille au moment de la ponte, mais il se gonfle rapidement et grossit grâce à une extension du chorion qui est extrêmement mince.

Cet œuf est presque complètement dépourvu de réserves vitellines et l'embryon se nourrit par osmose à travers le chorion. Observé au microscope, cet embryon présente d'ailleurs un aspect inhabituel : il n'est pas noyé dans une masse vitelline, mais il semble libre à l'intérieur de la coque de l'œuf particulièrement extensible.

Nous n'avons pu observer la moindre réaction cellulaire de l'hôte et il n'y a jamais formation de kystes nourriciers comme ceux que Marchal a constaté chez de nombreux insectes parasités.

Mais si cet œuf d'*Aphidius* reste libre dans la cavité générale du Puceron, le développement embryonnaire se fait aux dépens des réserves nutritives du sang de l'hôte et l'on peut dire que l'embryon s'accroît par *plasmophagie.*

La larve primaire, issue de l'œuf, est fortement mandibulée. Elle est irrésistiblement attirée par les ovaires du Puceron (qu'il s'agisse d'une femelle parthénogénétique ou d'une femelle sexuée); cette larve dévore les ovocytes de son hôte qui se trouve ainsi stérilisé.

Pour caractériser cette phase d'attaque spécifique des ovaires de l'hôte, nous proposons le terme de « *gonophagie* », qui à notre connaissance n'a jamais été employé pour définir un tel mode de nutrition de la larve.

C'est en effet ce comportement si particulier de la larve primaire d'*Aphidius* qui nous semble responsable de la stérilité des Pucerons parasités à l'état adulte et non pas, comme le soutient Spencer ([2]), la sécrétion

d'une hypothétique substance inhibitrice produite par l'œuf du parasite; mais ce problème sera étudié ultérieurement de façon détaillée par l'un de nous.

Durant les stades larvaires II et III, *Aphidius brassicæ*, dont les pièces buccales sont atrophiées à ce moment — comme G. Broussal l'a précédemment montré —, se nourrit à nouveau par *plasmophagie*; mais il nous semble que la larve est également capable d'ingérer des fragments de tissu adipeux. Le mode de nutrition de ces stades larvaires serait donc mixte et se ferait à la fois par *plasmophagie* et par *stéatophagie*. Mais de toutes façons, au cours de ces deux stades larvaires, le parasite n'attaque aucun des organes essentiels de son hôte.

Enfin, au quatrième stade, la larve (qui, à ce moment-là, a une croissance rapide) est pourvue de mandibules fortement sclérifiés qui lui permettent de dévorer tous les tissus internes du Puceron dont elle provoque rapidement la mort. Cette dernière phase de nutrition est classiquement dénommée : phase de *sarcophagie*.

Rappelons cependant que le parasite respecte toujours le tégument de l'hôte qui se trouve complètement momifié (à l'exception toutefois d'une petite partie de la zone ventrale où se fait la fixation sur le végétal). Ensuite, après filage du cocon à l'intérieur du tégument de l'hôte, mais avant la nymphose, la larve d'*Aphidius* rejette son *meconium*, car aucun excrément n'est émis pendant la vie larvaire; toutefois ce fait est trop commun chez les Hyménoptères libres ou gallicoles pour qu'on puisse le considérer comme une adaptation à la vie parasitaire.

Ainsi, la nutrition de la larve d'*Aphidius brassicæ* suit un schéma précis et fort original qu'on peut résumer de la façon suivante : après un développement embryonnaire *plasmophage*, la larve primaire présente une phase de *gonophagie*, puis des larves II et III ont une nutrition mixte *plasmophage* et *stéatophage*, enfin le quatrième stade représente une phase de *sarcophagie* typique.

Il est curieux de constater un parallélisme rigoureux entre la morphologie des stades larvaires et leurs modes de nutrition. Les larves des stades I et IV, fortement mandibulées, ont un mode de nutrition fort actif : elles attaquent et dilacèrent les organes de l'hôte. Les stades II et III, au contraire, ont un appareil buccal atrophié et se nourrissent presque exclusivement par succion.

(*) Séance du 8 mai 1961.
(1) G. Broussal, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1845.
(2) G. J. Spencer, *Ent. Soc. Amer. Ann.*, 19, 1926, p. 119-157.

(*Laboratoire d'Entomologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CYTOLOGIE. — *Observations sur la structure de fibres musculaires géantes (muscles du vol) chez des Diptères.* Note (*) de M. **Jacques Auber**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude du développement des fibres des muscles du vol de *Calliphora erythrocephala* Mg., s'accorde avec leur interprétation comme fibres musculaires géantes. Ces fibres présentent des invaginations profondes de leur membrane limitante, dans lesquelles pénètrent des trachées et des nerfs, mais il n'existe pas de cloisonnement des fibres qui puisse remettre en question leur individualité.

Chez certains groupes de Diptères, les principaux muscles du vol (*indirect flight muscles* des auteurs anglo-saxons, ou muscles à colonnettes) sont constitués par des éléments contractiles distincts, en nombre peu élevé et généralement constant. Sensiblement proportionnelle aux dimensions de l'insecte, la largeur de chacun de ces éléments devient relativement importante chez les espèces de grande taille, et peut dépasser 1 mm (1), (2). Tiegs (2) a pu observer que chacun de ces éléments musculaires, si large soit-il, est limité par un sarcolemme et constitue donc une seule unité, géante.

Rappelons que des fibres musculaires géantes, excédant 1 mm de diamètre, ont également été signalées chez les Crustacés (3).

Les fibres géantes des muscles du vol de nombreux Diptères contiennent des myofibrilles groupées en faisceaux bien individualisés, serrés les uns contre les autres et présentant de ce fait une section polygonale. Ces faisceaux de myofibrilles (colonnes) sont séparés par d'étroits espaces renfermant un sarcoplasme nucléé, dans lesquels cheminent des trachées et des nerfs. Tiegs (2) n'observant pas de pénétration du sarcolemme dans les espaces qui séparent les colonnes, estime que ce fait suffit à démontrer qu'il s'agit de fibres musculaires géantes.

Chez *Calliphora erythrocephala* Mg., l'observation de la surface d'un de ces éléments musculaires montre, d'une part, un petit nombre de sillons longitudinaux, larges et profonds, dans lesquels s'enfoncent des troncs trachéens, et, d'autre part, de fines stries longitudinales, espacées de 20 à 30 μ, s'étendant d'une extrémité à l'autre de l'élément musculaire. Ces stries correspondent à l'affleurement des espaces sarcoplasmiques intercolumnaires, ainsi qu'à l'alignement des points de pénétration de trachées de petit calibre. Quant aux colonnes, des coupes transversales sériées montrent qu'elles se continuent d'une extrémité à l'autre, incisées seulement par des fissures secondaires inconstantes. D'autre part, diverses méthodes d'imprégnation argentique nous ont montré qu'il existe des trachées et des rameaux nerveux dans tous les espaces intercolumnaires. Des arborisations trachéennes pénètrent ensuite à l'intérieur de ces colonnes, constituant autour de chacune des myofibrilles un réseau de trachéoles.

Au contraire, les fibres nerveuses, bien qu'accompagnant le plus souvent les troncs trachéens, restent toujours extérieures aux colonnes et s'amenuisent progressivement, jusqu'à n'être plus perceptibles au microscope optique.

L'ensemble de ces caractères histologiques ne permet pas d'interpréter les colonnes comme des fibres distinctes, pas plus qu'il ne permet d'adopter la conception ancienne de Künckel d'Herculais ([4]), pour qui chaque myofibrille représenterait une cellule individualisée. Ainsi s'explique que Tiegs ait été amené à fonder principalement son interprétation des unités musculaires comme fibres géantes sur la disposition du sarcolemme. Malheureusement, le microscope ordinaire ne permet pas de préciser cette disposition, le sarcolemme (membrane plasmique recouverte d'une membrane basale) échappant à son pouvoir résolvant lorsque la membrane basale est de trop faible épaisseur. D'autre part, comme l'ont fait remarquer Hanson et Loewy ([5]), les trachées et les nerfs, tout en pénétrant profondément dans les éléments musculaires, ne doivent pas être considérés comme réellement intracellulaires; on peut aujourd'hui supposer qu'ils restent en fait séparés du sarcoplasme par leur membrane plasmique, et l'on peut même se demander si cette membrane, pénétrant entre les colonnes, ne découpe pas de plus petites unités, comme l'envisage Smith ([6]).

L'étude du développement des muscles du vol de *Calliphora erythrocephala*, tout particulièrement entre le second et le troisième jour de la nymphose — la durée totale de cette dernière est d'environ 10 jours — permet d'apporter un argument en faveur de l'hypothèse de fibres géantes, que Tiegs ([2]), dans son étude sur *Drosophila melanogaster*, ne paraît pas avoir envisagé. Vers la 58e heure de la nymphose, les ébauches des fibres musculaires géantes sont parfaitement individualisées; chacune des futures fibres se présente comme une masse apparemment indivise, les noyaux se trouvant accumulés dans la région centrale et des faisceaux d'éléments

EXPLICATION DES FIGURES.

PLANCHE I.

Coupes transversales passant par la 6e fibre du muscle longitudinal dorsal chez des nymphes et chez l'imago de *Calliphora erythrocephala*. Hématoxyline ferrique selon Heidenhain. (G × 460.)

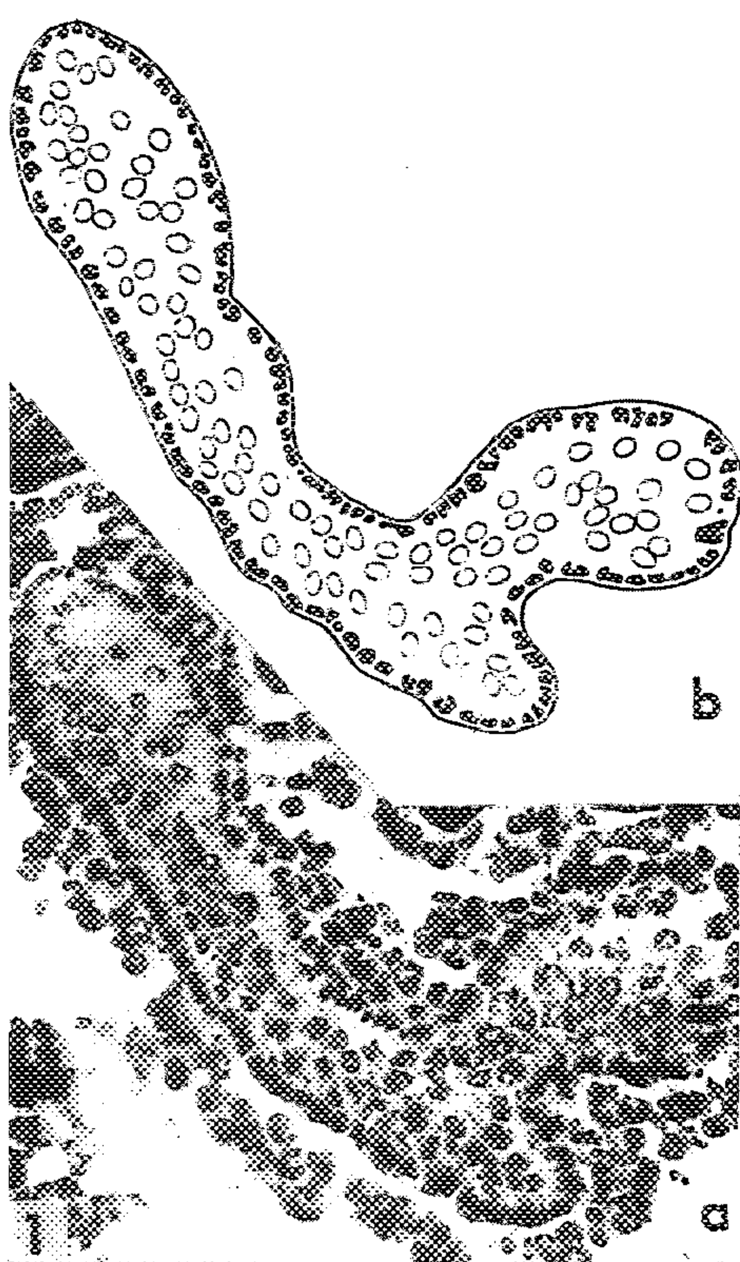
Fig. 1. — 58e heure de la nymphose : les faisceaux fibrillaires apparaissent dans le sarcoplasme périphérique de l'ébauche de la fibre musculaire. *b*. Croquis de la photomicrographie montrant les noyaux au centre de la fibre et les faisceaux fibrillaires à sa périphérie.

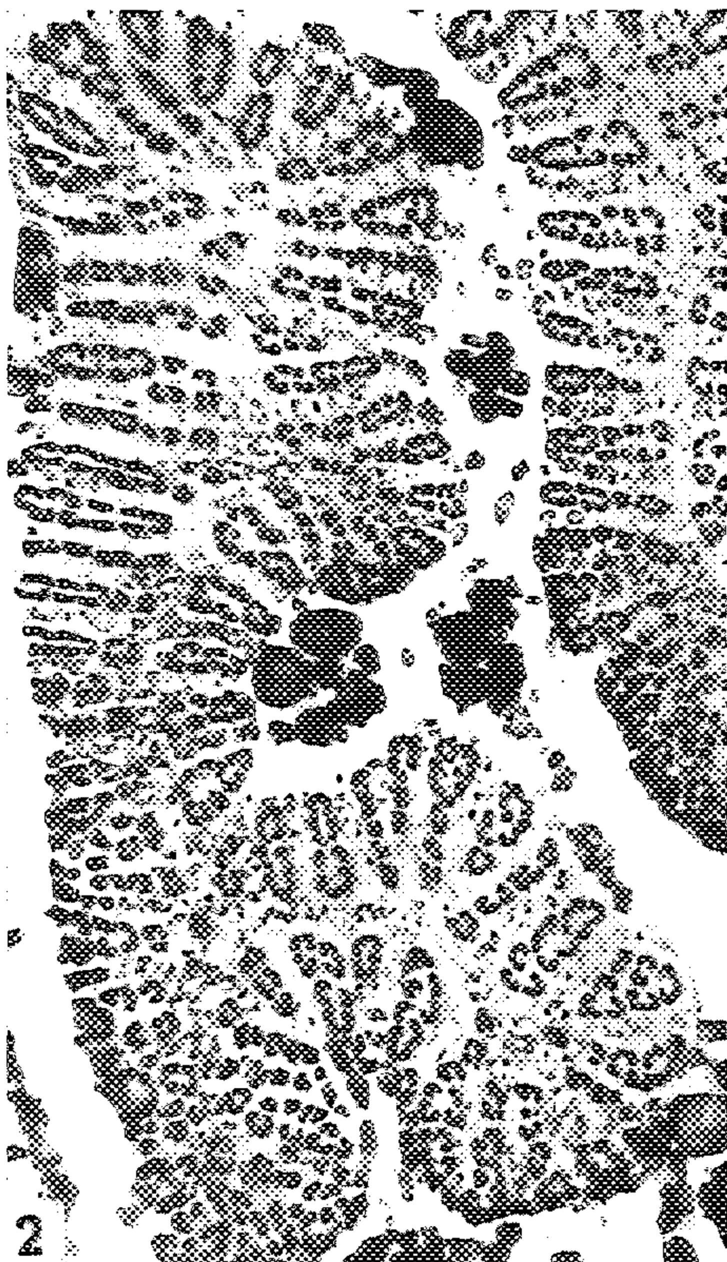
Fig. 2. — 64e heure de la nymphose : le matériel fibrillaire s'est multiplié, dessinant des festons s'agençant en groupes radiaires.

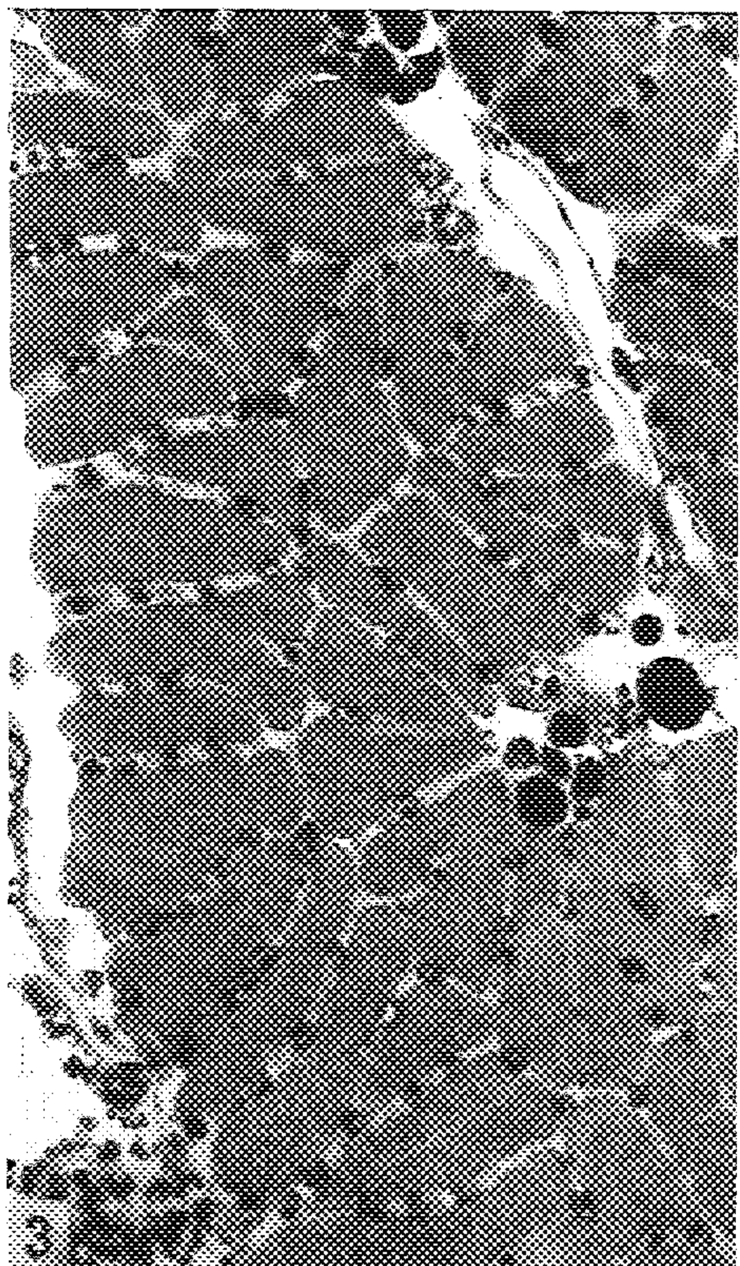
Fig. 3. — 5e jour de la nymphose : les colonnes de myofibrilles sont encore séparées par d'assez larges travées de sarcoplasme nucléé.

Fig. 4. — Chez l'imago, les colonnes sont serrées les unes contre les autres; le diamètre des myofibrilles s'est considérablement accru.

PLANCHE I.







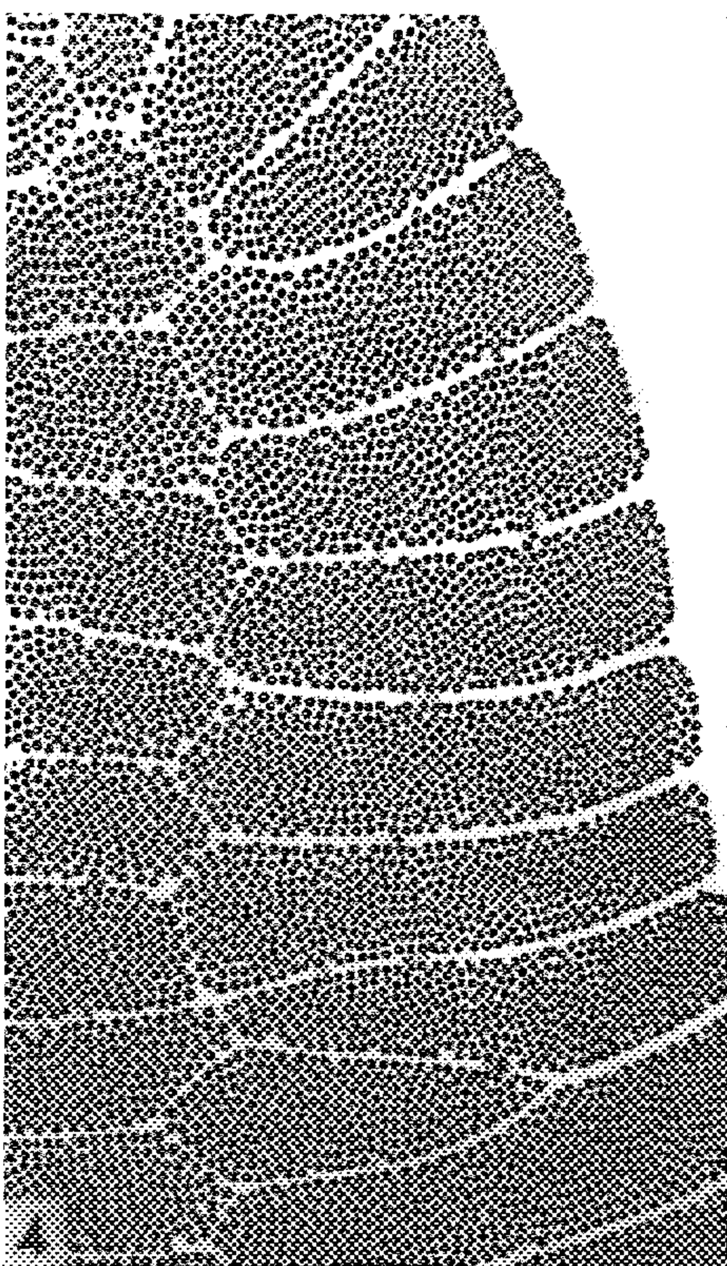
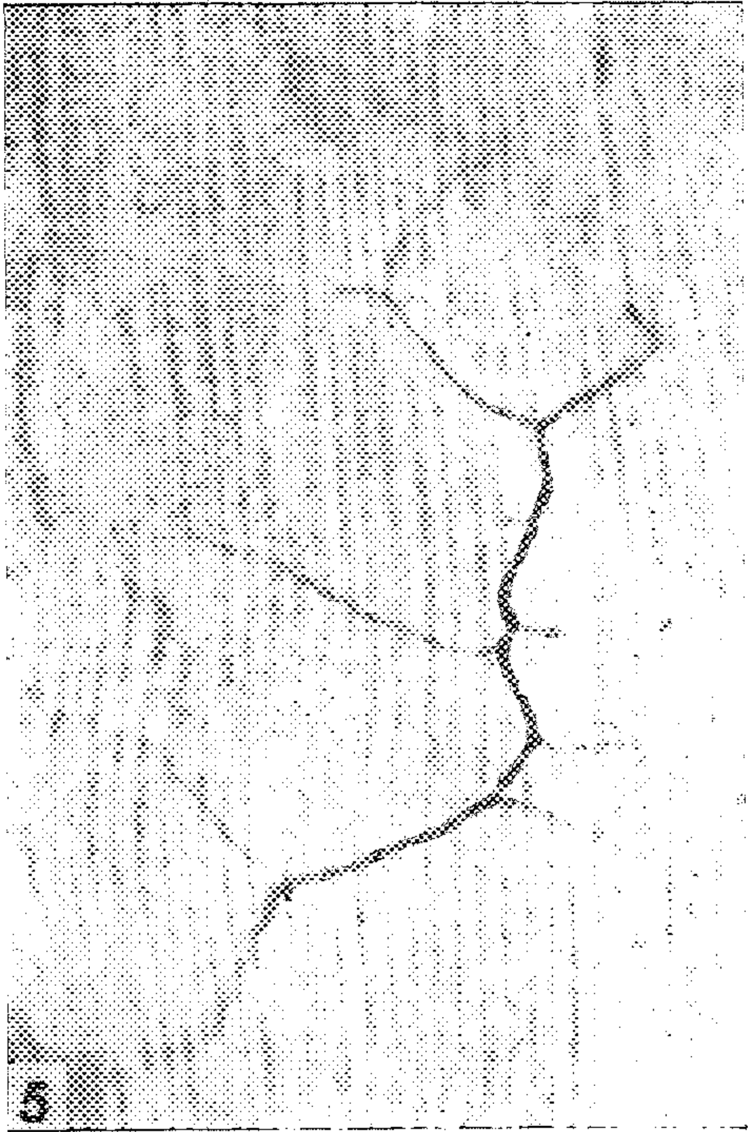


PLANCHE II.



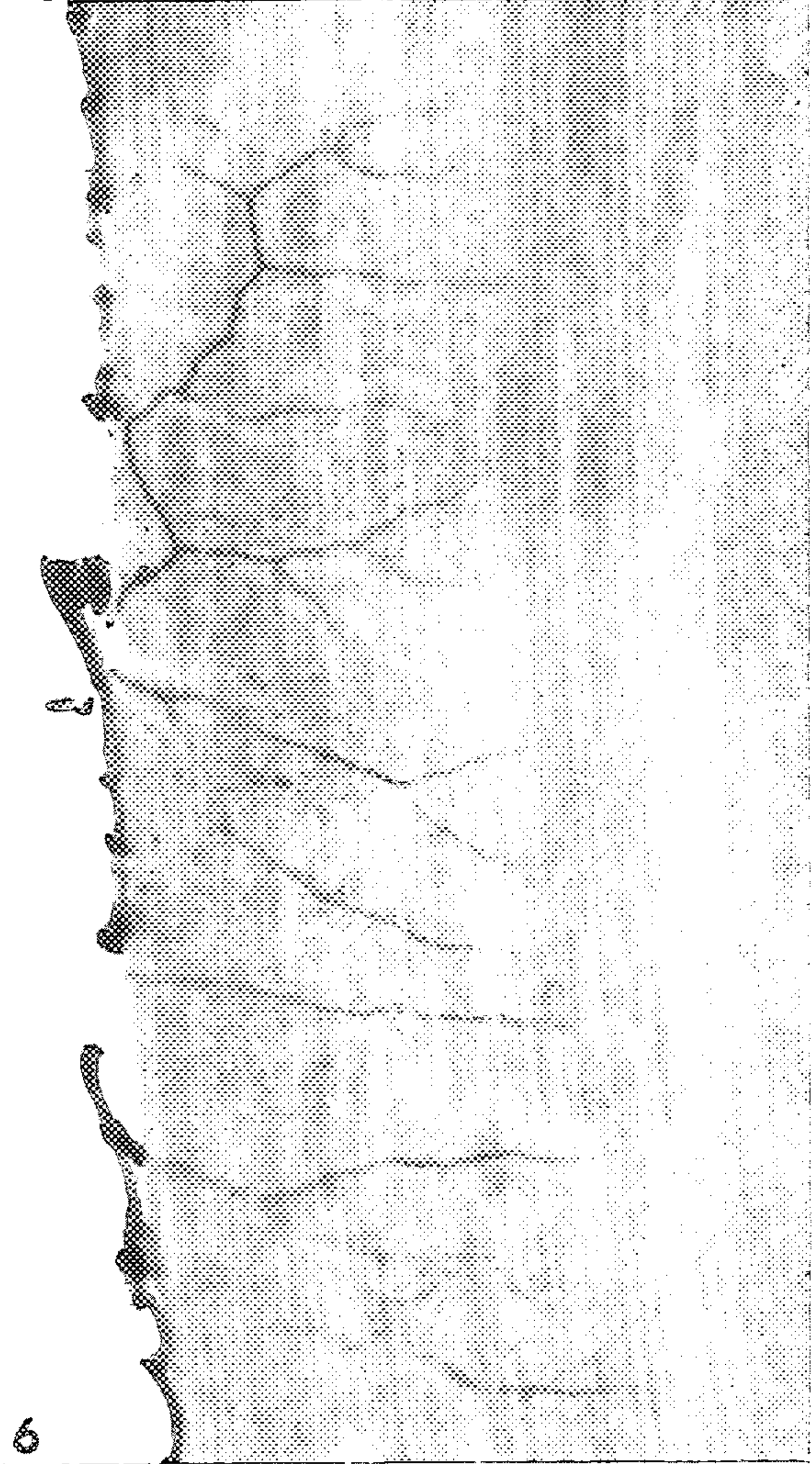






PLANCHE II.

Innervation des fibres géantes du muscle longitudinal dorsal. Coupes montrant la pénétration profonde des fibres nerveuses dans les espaces intercolumnaires. Nitrate d'argent réduit selon Cajal (sur ces préparations, les trachées n'ont pas été imprégnées).

Fig. 5 et 6. — Coupe longitudinale d'une fibre musculaire géante de *Calliphora erythrocephala* (Fig. 5 : G × 660, fig. 6 : G × 600).

Fig. 7 et 8. — Coupe transversale de fibre musculaire géante de *Bombylius major* (G × 400).

fibrillaires exclusivement disposés à la périphérie (*fig.* 1). Dans les heures qui suivent, ces éléments se multiplient (*fig.* 2), et s'agencent bientôt en colonnes séparées par de larges travées de sarcoplasme nucléé (*fig.* 3). Au fur et à mesure que les colonnes s'élargissent, ces travées sarcoplasmiques s'amincissent pour ne plus occuper, chez l'imago, que d'étroits interstices (*fig.* 4). Ainsi la différenciation des ébauches musculaires, s'effectuant à partir de la périphérie de chacune d'elles, permet de les considérer comme des unités se développant progressivement en fibres géantes.

La structure des muscles du vol de *Musca domestica* L., *Bombylius major* L. et *Drosophila melanogaster* Mg. est tout à fait comparable à celle des muscles correspondants de *Calliphora.* Notons que chez la Drosophile, les fibres des muscles du vol n'atteignent qu'une largeur de l'ordre de 100 μ. Elles présentent néanmoins la même structure que chez *Calliphora :* les myofibrilles sont ici aussi agencées en colonnes, séparées par des travées sarcoplasmiques nucléées, espacées de 14 à 22 μ, c'est-à-dire légèrement plus rapprochées que chez *Calliphora*; le type d'innervation est le même que chez *Calliphora.*

On peut conclure de l'ensemble de ces observations que les unités contractiles géantes constituant les principaux muscles du vol de ces Diptères se développent comme des fibres individualisées dont les fibres nerveuses et les trachées dépriment profondément la surface.

Des études actuellement en cours au microscope électronique permettent dès maintenant de confirmer l'existence d'invaginations membranaires à l'intérieur des fibres musculaires géantes, et l'absence de cloisons continues individualisant les colonnes.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) W. PARTMANN, *Zool. Jb.* (*Anat. Ontog.*), 49, 1948, p. 506.
(2) O. W. TIEGS, *Phil. Tr. Royal Soc. London*, B, 238, 1955, p. 221.
(3) R. LAVALLARD, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2553.
(4) J. KÜNCKEL D'HERCULAIS, *Comptes rendus*, 75, 1872, p. 359.
(5) J. HANSON et J. LŒWY, *in* BOURNE, *The structure and function of muscle*, 1, 1960, (Acad. Press, New-York), p. 265.
(6) D. S. SMITH, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 8, 1960, p. 447.

(*Laboratoire de Biologie animale, P. C. B.,*
Faculté des Sciences, Paris.)

CYTOLOGIE. — *Le déterminisme de la formation du sillon de cytodiérèse à la fin de la mitose dans la segmentation de l'œuf d'Urodèle.* Note (*) de M. **Paul Sentein**, transmise par M. Emmanuel Fauré-Frémiet.

La relation entre l'équateur du fuseau et la naissance corticale du sillon de cytodiérèse s'explique par un mouvement centrifuge des plaquettes vitellines dans le plan de l'équateur à la fin de l'anaphase. L'invagination du sillon est due à une sorte d'induction exercée par le vitellus sur le cortex de chaque blastomère. Les antimitotiques dépolarisants suppriment les mouvements équatoriaux, ils inhibent donc d'abord la cytodiérèse.

Dans toutes les mitoses, le plan de cytodiérèse correspond exactement au plan équatorial. Au début de la segmentation de l'œuf cette correspondance exige plus impérieusement une explication, en raison de la grande distance qui sépare l'appareil mitotique de la membrane superficielle. La cloison qui sépare les blastomères est précédée par la formation du « présillon dépigmenté » et commence par l'invagination du « sillon secondaire » de Schechtmann, qui va rejoindre dans la profondeur le « diastème » de Dalcq et Simon.

Dans l'œuf d'Urodèle (*Pleurodeles waltlii* Michah. et *Triturus helveticus* Raz), l'étude cytologique exige une excellente fixation (liquide de Moricard à + 4° C et en agitation pendant 48 h), des coupes en série et une coloration par le Flemming ou mieux par la safranine-bleu de méthyle-orange G. Les fixations ont été faites de 5 en 5 mn. pendant toute la durée de la deuxième mitose de segmentation.

A la fin de l'anaphase, il se forme dans le plan équatorial, quand le fuseau a disparu, deux zones concentriques : *a.* axiale claire et *b.* périphérique riche en plaquettes vitellines.

a. La *zone axiale* correspond à l'équateur de l'ancien fuseau; en coupe elle a une forme lenticulaire, à peu près comme le phragmoplaste de la mitose végétale; elle est traversée par des fibres persistantes, plus épaisses et un peu moins colorées par le bleu de méthyle que les fibres appartenant encore au fuseau non transformé près des pôles; cette zone est très claire et *à peu près dépourvue de vitellus.*

b. La *zone périphérique* est formée au contraire par des plaquettes vitellines serrées, leur grand axe souvent orienté dans le sens de ce plan et constituant un véritable *mur vitellin*, coupant en deux le blastomère à l'endroit où se formera plus tard la cloison blastomérique. On remarque que les fibres persistantes, en relation avec les asters, sont dans cette zone déviées vers l'extérieur. Le mur vitellin se distingue très bien du vitellus propre du blastomère, formé de plaquettes plus petites, et atteint rapidement la surface de l'œuf, en séparant deux territoires d'hyaloplasme.

Il est évident que le vitellus s'est déplacé en direction centrifuge par rapport à l'axe de la mitose, de la zone axiale, qu'il fuit et qui s'éclaircit vers la zone périphérique, qu'il vient constituer. Ce mouvement a amené vers l'extérieur un contingent serré de plaquettes, d'abord vers le cortex au contact de la membrane de l'œuf, ensuite vers la paroi interne du blastomère et vers le premier sillon déjà formé.

Quand le vitellus atteint la membrane, par exemple du côté externe, le « présillon dépigmenté » apparaît; son aspect clair correspond à l'irruption de plaquettes volumineuses, d'origine profonde, qui repoussent le pigment de chaque côté. *Aussitôt après commence l'ingression du sillon secondaire en profondeur.* Il est évident que *cette invagination soudaine est due à une véritable induction*, exercée par le vitellus sur la membrane ou sur l'ensemble des couches constituant le cortex, par un mécanisme analogue à celui invoqué par Pasteels (1) pour l'invagination gastruléenne. Dans les deux cas, l'invagination est déterminée par le contact de plaquettes vitellines avec le cortex, riche en granules contenant de l'acide ribonucléique.

Le « présillon dépigmenté » est la première expression en surface du mouvement équatorial d'ascension vitelline vers le cortex et l'ingression du vrai sillon en est la première conséquence directe.

Le mouvement est plus rapide et plus accentué partout où il y a davantage d'hyaloplasme; le mur vitellin progresse donc plus rapidement.

1° du côté animal que du côté végétatif;

2° du côté externe des blastomères que du côté interne, où se trouve soit le premier sillon, soit le blastocoele.

C'est pourquoi les sillons commencent à apparaître d'abord à la surface de l'œuf et près du pôle animal, puis dans le premier sillon interblastomérique et n'atteignent que tardivement le pôle végétatif, à cause de l'abondance et de l'inertie plus grande des grosses plaquettes vitellines dans l'hémisphère inférieur.

Ces mécanismes expliquent non seulement la relation directe entre la position de l'équateur et celle du sillon, mais encore plusieurs autres faits d'observation :

1° L'inhibition de la polarité par les antimitotiques dépolarisants, comme la colchicine ou le phényluréthane, s'associe toujours à l'inhibition du clivage (œufs plasmodiaux et blastomères à plusieurs noyaux, Sentein) (2). Les deux phénomènes suivent les mêmes lois.

2° L'inhibition du sillon précède toujours la dépolarisation, parce que les mouvements équatoriaux de la fin de l'anaphase, qui déterminent le clivage, exigent une polarité non seulement reconnaissable morphologiquement, mais encore fonctionnellement normale, avec une activité des centres cellulaires suffisamment intense. Le mouvement centrifuge équatorial semble donc lui-même favorisé par des forces allant, à la métaphase, des pôles à l'équateur.

3° A mesure que l'inhibition de la polarité s'affirme, par exemple 3/4 d'heure environ après action d'une solution saturée de phényluréthane, le *mur vitellin* s'élargit, se désagrège, enfin disparaît. Ce phénomène commence avant que le caractère bipolaire des mitoses ait lui-même disparu; il détermine la non-apparition du sillon.

4° Dans certains œufs plasmodiaux « à énergides » il n'y a pas de cloisons, mais à leur place des zones claires et des portions de murs vitellins, qui déterminent en surface une lobulation de l'œuf par des sillons incomplets en profondeur. Ce phénomène est dû à ce que les fuseaux bipolaires ou les asters monocentriques, qui se sont reformés après une longue interruption de l'action antimitotique, sont trop faibles pour former des murs vitellins efficaces et des sillons complets.

5° Les « ponts télophasiques », dus à l'action d'agents d'alkylation comme la triéthylènemélamine, de même que les « attractions latérales » à la métaphase, tendent toujours à se déplacer vers le cortex et non vers le blastocoele dans les morulas ou blastulas ([4]). La prédominance des mouvements équatoriaux vers l'extérieur, qui correspond d'ailleurs à la naissance corticale de tous les sillons, continue pendant toute la durée de la segmentation.

Dans la formation de la zone claire axiale à la fin de l'anaphase interviennent probablement : 1° l'ouverture du noyau et la diffusion du suc nucléaire qui se sont produits avant la métaphase, comme le suggèrent les résultats de Zimmerman et Marsland ([3]); 2° la réduction considérable des structures protéiques fibreuses dans la région équatoriale à l'anaphase et leur transformation en protéines globuleuses. L'affaiblissement normal de l'action des pôles à la fin de l'anaphase [*cf.* Hughes et Swann ([4]), dans les cultures de tissus en microcinématographie], peut favoriser à ce moment l'action des forces antagonistes « d'élimination », ou « γ-factors » (Östergren) ([5]), centrifuges par rapport à l'axe mitotique. Ces forces agissent sur le vitellus, comme elles ont agi préalablement sur la partie distale des bras chromosomiques, qu'elles attiraient vers l'extérieur à la métaphase.

(*) Séance du 8 mai 1961.

([1]) J. PASTEELS, *Archives de Biologie*, 49, 1938, p. 629.

([2]) P. SENTEIN, *Union libre Anat. suisses*, 14, 1948; *Colloque n° 88 du C. N. R. S.*, 1959, p. 183; *Rapport Xe Congr. de Biologie cellulaire*, in *Path. et Biol.*, 9, 1961, p. 3; *C. R. 40e Réun., Assoc. Anat.*, 1953, p. 959; *Archives de Biologie*, 68, 1957, p. 581.

([3]) A. M. ZIMMERMAN et D. MARSLAND, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 90, 1960, p. 470.

([4]) A. F. HUGHES et M. M. SWANN, *J. exp. Biol.*, 25, 1948, p. 45.

([5]) G. ÖSTERGREN, *Botan. Notiser*, 1945, p. 467.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence d'une action immédiate de la thyroxine sur la respiration du tissu hépatique* in vitro. Note (*) de Mlle **Arlette Jacob**, présentée par M. Robert Courrier.

La thyroxine, ajoutée au milieu Tyrode glucosé, peut augmenter immédiatement la respiration des coupes de foie, de 35 à 40 % chez le Rat normal ou éthyroïdé, si l'animal a reçu un régime complet bien équilibré.

Il est couramment admis que la thyroxine (T_4), ajoutée *in vitro*, n'agit pas sur la respiration des tissus, mesurée dans un milieu de Tyrode ou de Ringer glucosé. Cette absence d'action de T_4 sur la respiration tissulaire *in vitro* semblait logique, puisque l'hormone thyroïdienne n'agit qu'après un certain temps de latence sur le métabolisme basal.

Cependant un certain nombre d'expériences anciennes font état d'une action immédiate de T_4 sur la respiration des tissus *in vitro*. Reinwein et Singer ([1]), Von Euler ([2]), Mansfeld ([3]), Haarman ([4]) observent une augmentation des oxydations des tissus hépatique, rénal et musculaire de 10 à 40 %. Selon ces auteurs, les doses optimales sont très variables puisqu'elles vont de 10^{-8} à 10^{-16}.

Ces expériences étant toutes antérieures à 1940, on peut se demander si ces résultats ne sont pas dus à une impureté accompagnant la thyroxine utilisée, puisque toutes les expériences postérieures à cette date sont négatives. Nous citerons, entre autres, les travaux de Gordon et Heming ([5]), Wiswell et coll. ([6]), Thibault et Pitt-Rivers ([7]), Dickens et Salmony ([8]), Weiss ([9]), Le Breton et Le Van Hung ([10]). Aucun de ces auteurs n'observe de modification de la respiration des coupes de foie, de rein ou de muscle de rat, mesurée dans un milieu Tyrode ou Ringer glucosé, après addition de thyroxine (concentration allant de 10^{-5} à 10^{-20} M.)

Ces expériences contradictoires nous ont incité à reprendre le problème.

Conditions expérimentales. — Les expériences sont faites sur des coupes de foie de 0,3 à 0,4 mm d'épaisseur, provenant de rats Wistar souche Commentry, adultes, mâles, ingérant un régime standard synthétique bien équilibré, riche en vitamines du groupe B [Le Breton, ([11])]. Les animaux ne sont pas soumis au jeûne avant leur sacrifice par décapitation.

Nous déterminons la respiration des coupes selon la méthode de Warburg à 37°C, sous oxygène.

Les fioles de Warburg contiennent un volume total de 3,2 ml ainsi constitué :

— dans le compartiment principal : 0,3 ml de glucose, soit 33 μ moles de sucre; 2,4 ou 2,7 ml de milieu de Tyrode selon qu'il y a ou non T_4; la coupe pesant de 8 à 12 mg après dessication et toujours prélevée sur le lobe droit du foie;

— dans la cupule centrale : 0,2 ml KOH à 20 %;

— dans le bras latéral : 0,3 ml solution de T_4, soit 30 μg ou $4,56.10^{-8}$ moles

d'hormone. Cette solution est obtenue par dilution de la thyroxine « Roche » en ampoules.

Toutes les solutions sont préparées chaque jour.

La thyroxine est versée dans le compartiment principal à la fin de la période d'équilibration. Les lectures sont faites pendant 20 mn, et les respirations (Q_{O_2}) sont exprimées en microlitres d'oxygène par milligramme de poids sec par 20 mn.

Résultats. — Le tableau ci-dessous résume les résultats d'une série d'animaux âgés de huit mois en moyenne, dont une moitié a été thyroïdectomisée un mois auparavant.

	Rats normaux.				*Rats éthyroïdés.*		
Numéro du Rat.	Témoin sans T_4.	$+ T_4$.		Numéro du Rat.	Témoin sans T_4.	$+ T_4$.	
	Q_{O_2}.	Q_{O_2}.	Δ %.		Q_{O_2}.	Q_{O_2}.	Δ %.
1........	2,70	4,05	+50	9.......	2,80	3,95	+ 41
2........	1,55	2,88	+85	10.......	2,33	2,71	+ 16
3........	3,24	4,27	+31	11.......	2,33	3,15	+ 35
4........	2,34	2,92	+24	12.......	1,79	3,64	+103
5........	2,55	2,81	+10	13.......	1,14	1,81	+ 58
6........	1,62	2,39	+47	14.......	1,86	2,39	+ 28
7........	2,45	3,14	+28	15.......	2,10	2,65	+ 26
8........	3,28	3,54	+ 8				
Moyenne...	2,46 ± 0,25	3,25 ± 0,23	+34%	Moyenne...	2,03 ± 0,24	2,90 ± 0,28	+43%

Nous voyons donc que l'adjonction de $4{,}58 . 10^{-8}$ moles thyroxine au milieu de Tyrode glucosé, augmente immédiatement la respiration du tissu hépatique. Nous obtenons des augmentations du même ordre de grandeur, que l'animal soit éthyroïdé ou non.

Des expériences faites sur des homogénats de foie, provenant de rats analogues, mais soumis à un jeûne préalable de 16 h, donnent des résultats tout à fait semblables.

Discussion. — Dans des expériences antérieures, Le Breton et Le Van Hung ([10]) ont montré que la thyroxine, inactive sur la respiration du tissu rénal ou hépatique *in vitro*, peut être activée immédiatement par adjonction de coenzyme A. Les animaux utilisés étaient aussi des rats Wistar, souche Commentry, et ils ne différaient des nôtres que par le régime ingéré : au lieu d'un régime bien équilibré, riche en vitamines, ces animaux ingéraient un régime commercial. Ceci nous a amené à examiner l'importance du régime alimentaire, ce qui permettrait d'expliquer la discordance entre nos résultats et ceux de certains auteurs cités ci-dessus.

Les expériences en cours montrent en effet l'importance de certains facteurs nutritionnels pour la mise en évidence de l'action immédiate de l'hormone. Nous nous proposons de publier ces résultats dans une prochaine publication.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) H. REINWEIN, W. SINGER, *Biochem. Z.*, 197, 1928, p. 152.
(2) U. S. VON EULER, *Arch. Internat. Pharmacodyn.*, 42, 1932, p. 278.
(3) G. MANSFELD, *Klin. Woch.*, 14, 1935, p. 884.
(4) W. HAARMAN, *Arch. exper. Path. Pharma.*, 180, 1936, p. 167.
(5) E. S. GORDON et A. E. HEMING, *Endocrin.*, 34, 1944, p. 353.
(6) J. G. WISWELL, K. L. ZIERLER, M. B. FASANO et S. P. ASPER, *Bull. Johns Hopk. Hosp.*, 94, 1954, p. 94.
(7) O. THIBAULT et R. PITT-RIVERS, *Lancet*, 1, 1955, p. 285.
(8) F. DICKENS et D. SALMONY, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 645.
(9) A. K. WEISS, *Amer. J. Physiol.*, 185, 1956, p. 242.
(10) E. LE BRETON et LE VAN HUNG, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1357.
(11) E. LE BRETON, *Vœding*, 16, n° 4, 1955, p. 377.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif.*)

PHYSIOLOGIE. — *Effet préventif des composés dits « de structure » à l'égard de manifestations osseuses et sanguines d'un rachitisme causé par l'ingestion d'un régime considéré comme complet et équilibré.* Note (*) de Mlle **Yvonne Dupuis** et M. **Paul Louis Fournier** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat qui reçoit un régime purifié et équilibré, la calcémie s'abaisse et des signes de rachitisme apparaissent dans le squelette. L'incorporation à ce régime d'un « composé de structure » : lactose, inositol ou glucosamine s'oppose à cette évolution vers le rachitisme.

Une déficience du régime en calcium cause, chez le Rat, un rachitisme que guérissent le lactose et divers corps groupés avec lui sous le nom de « composés de structure » [2]. Ce rachitisme, caractérisé par une hypocalcémie et par des troubles de l'ossification endochondrale, peut aussi être obtenu au moyen d'un régime complet, équilibré, de teneur normale en calcium, à la condition que les constituants de ce régime soient purs. Le lactose incorporé à ce régime purifié prévient l'apparition du rachitisme [3]. Dans ces mêmes conditions d'apport calcique optimal, d'autres composés de structure, tels que l'inositol ou la glucosamine, s'opposent-ils comme le fait le lactose, à une évolution vers le rachitisme ?

Conditions expérimentales. — Dès le sevrage effectué à 19 jours, 72 rats albinos provenant de l'élevage du laboratoire sont répartis en quatre lots égaux. Ceux du lot « témoin » reçoivent à volonté un régime de composition centésimale suivante : amidon de blé, 69; ovalbumine, 18; huile d'arachide, 8; mélange vitaminique [4], 1; mélange salin [5], 3; H_2KPO_4, 0,5; TiO_2, 0,5; acétate d'axérophtol, 0,0002.

Les régimes des lots « lactose », « inositol » et « glucosamine» ne diffèrent du précédent que par la substitution de 20 % de lactose, de 8 % d'inositol ou de 4 % de glucosamine à des proportions équivalentes d'amidon.

La faible proportion de glucosamine est due au fait que pour des proportions plus fortes, l'appétit et la croissance des rats diminuaient.

L'expérience dure trois mois. A la fin des 1er, 2e et 3e mois, six animaux de chaque lot sont sacrifiés. Le calcium sérique est dosé par colorimétrie. On détermine, au moyen de la méthode de Bessey [6], l'activité phosphatasique du tiers distal du fémur au-dessus du cartilage de conjugaison. La coupe frontale d'un plateau tibial est examinée à la vue.

Résultats. — Les rats « témoin » c'est-à-dire ceux dont le régime purifié ne comporte ni lactose, ni aucun autre « composé de structure », présentent au niveau du plateau tibial, un épaississement du cartilage de conjugaison. Ce signe de rachitisme, plus ou moins prononcé selon les individus,

s'observe dès le premier mois. De plus, en tous temps de l'expérience, la région d'ossification est blanchâtre, et non, comme c'est normalement le cas, rougeâtre du fait de l'abondance des capillaires sanguins.

Lorsque le régime comporte du lactose ou de l'inositol, le cartilage de conjugaison est normal. La zone d'ossification est rougeâtre comme c'est le cas habituel. Avec la glucosamine, les résultats sont imprécis : après un mois, la section des tibias ressemble à celle des animaux « témoins », mais au troisième mois, les signes de rachitisme osseux se sont atténués.

Les variations de la calcémie et de l'activité phosphatasique sont très caractéristiques.

Chez les rats « témoins » dont le régime ne comprend aucun « composé de structure », la calcémie s'effondre vite et demeure constamment à un niveau très bas. L'incorporation à ce régime de lactose ou d'inositol s'oppose entièrement à cette chute. En présence de glucosamine, la valeur de la calcémie est subnormale.

Influence sur la calcémie et sur l'activité phosphatasique osseuse du Rat de l'incorporation de divers « composés de structure » à un régime témoin supposé complet.

Lots et régimes.	Calcémie (mg de calcium par litre) mois d'expérience.			Activité phosphatasique osseuse (mg de phosphore libéré par gramme d'os en 1 h) mois d'expérience.		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Témoin	**58** (*)	**68**	**63**	**74**	**36**	**39**
	52 ; 62	60 ; 81	55 ; 75	54 ; 108	28 ; 41	30 ; 53
Lactose	**102**	**102**	**97**	**54**	**17**	**14**
	94 ; 110	89 ; 110	90 ; 101	41 ; 69	13 ; 24	7 ; 16
Inositol	**107**	**106**	**102**	**56**	**15**	**10**
	100 ; 110	102 ; 113	97 ; 107	47 ; 63	10 ; 22	7 ; 14
Glucosamine	**91**	**95**	**89**	**60**	**21**	**22**
	85 ; 100	84 ; 108	80 ; 97	49 ; 68	14 ; 29	17 ; 29

(*) Chaque nombre représente la moyenne des résultats; sous ce nombre figurent les valeurs extrêmes.

L'activité phosphatasique osseuse diminue avec l'âge, ce qui est normal. Mais cette activité est toujours moins élevée chez les rats dont le régime comporte un « composé de structure » que chez les animaux témoins. La différence est plus accentuée en fin d'expérience.

Discussion. — Des perturbations anatomiques et enzymatiques de l'ossification endochondrale, une hypocalcémie profonde et durable, confirment qu'un régime complet, équilibré, de teneur normale en calcium, conduit au rachitisme. Le lactose et d'autres « composés de structure », comme l'inositol et la glucosamine, s'opposent à cette évolution.

Cette action commune à plusieurs « composés de structure » s'ajoute à celles que nous avons signalées antérieurement et qui portent notamment sur l'utilisation du calcium, sur le développement du cæcum et sur la

composition des urines. Doit-on penser que ces diverses activités résultent de plusieurs mécanismes ou d'un seul ? Il est difficile d'en décider. Peut-être la connaissance des perturbations biochimiques qui sont à l'origine de la galactosémie offre-t-elle un moyen d'aborder la question.

(*) Séance du 8 mai 1961.
(1) Avec la collaboration technique de Mlle Huguette Saussay.

(2) P. Fournier et Y. Dupuis, *Bull. Soc. sc. Hyg. alim.*, 48, 1960, p. 33.
(3) Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2587.
(4) J. Fischer, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 49.
(5) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.
(6) O. Bessey, O. Lowry et M. Brock, *J. Biol. Chem.*, 164, 1946, p. 321.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Chronologie de la différenciation des cellules hypophysaires (entre 15 et 45 jours) chez* Lebistes reticulatus *R. Etude au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Ernest Follenius** et **Aimé Porte**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans l'hypophyse de *Lebistes reticulatus*, les cellules acidophiles de la proadénohypophyse se différencient en premier lieu (12 à 15 jours après la fécondation). La formation et l'évolution des granules sont décrites.

Au stade de 12 à 15 jours après la fécondation, l'adénohypophyse se différencie en trois lobes situés autour du lobe nerveux qui occupe la partie centrale de l'organe. Les cellules formant les différents lobes seraient encore histologiquement indifférentes [1]. Au microscope électronique, on constate cependant que cette différenciation anatomique s'accompagne d'un début de différenciation cellulaire. Chez les Cyprinodontes, la disposition des types cellulaires en lobes bien séparés [2] permet de suivre avec certitude leur évolution.

1. La *proadénohypophyse* est formée à ce stade par des cellules indifférenciées et par des cellules ébauchant une différenciation vers le type acidophile (*fig.* 1).

Les cellules indifférenciées, de forme très variable, ont un aspect clair; elles renferment un petit nombre de vésicules lisses et sont dépourvues d'ergastoplasme. La différenciation en cellules acidophiles se traduit essentiellement par l'accroissement du nombre des fines vésicules du cytoplasme et par le développement considérable de l'appareil de Golgi. Les vésicules, groupées en amas plus ou moins importants, sont particulièrement abondantes au voisinage des structures golgiennes. Le contenu des vésicules se densifie de façon très précoce. Cette densification se poursuit pendant l'accroissement en diamètre des vésicules. Ces vésicules se transforment en granules qui acquièrent une très forte densité dès qu'elles atteignent un diamètre de 100 mμ environ; elles présentent dès ce stade la forme et la densité caractéristiques des granules acidophiles. Au cours de l'évolution ultérieure, les granulations augmentent encore sensiblement de taille sans qu'il y ait variation de densité apparente. Parallèlement à ce processus, des citernes ergastoplasmiques se forment à partir d'éléments vésiculaires qui se disposent en chapelet dans la région périnucléaire. L'apparition de granulations typiques et de structures ergastoplasmiques peut être considérée comme un signe de l'entrée en activité sécrétoire de ce type cellulaire.

2. Dans la *mésoadénohypophyse*, la différenciation des deux zones concentriques caractéristiques est à peine ébauchée. Les futures cellules acidophiles (reconnaissables grâce à leur position) ne se distinguent des cellules

de la zone cyanophile que par le groupement, dans certaines régions du cytoplasme, de fines structures vésiculaires et filamenteuses. Dans quelques cellules, un certain nombre de vésicules, situées dans le cytoplasme proche de la basale séparant l'adénohypophyse de la neurohypophyse, commencent à se densifier. Dans ce type de cellule, la maturation des granules est nettement moins avancée que dans les éléments acidophiles de la proadénohypophyse. Les aspects marquant le début de l'évolution de ce type cellulaire semblent traduire une polarisation fonctionnelle par rapport au système nerveux (*fig.* 2).

Les cellules de la future partie cyanophile sont encore indifférenciées. Elles renferment quelques vésicules et sont dépourvues d'ergastoplasme (*fig.* 3).

3. La *métaadénohypophyse* est formée de cellules comparables aux cellules chromophobes de la métaadénohypophyse de l'adulte ([2]). Les cellules à granulations acidophiles et P. A. S.-positives, qui existent chez l'adulte ([3]), ne sont pas encore différenciées.

L'évolution des différents lobes se poursuit de la façon suivante : la proadénohypophyse présente son aspect normal dès la naissance du jeune (30 à 35 jours). Il reste cependant un certain nombre de cellules indifférenciées qui évoluent progressivement. La mésoadénohypophyse présente à la naissance une couche de cellules acidophiles dans lesquelles les granules n'ont pas encore atteint leur diamètre définitif. L'épaisseur de cette zone augmente progressivement; au stade de 45 jours, on peut compter trois à quatre couches de cellules acidophiles. La partie externe de la mésoadénohypophyse reste peu ou pas différenciée à la naissance. La différenciation est à peine amorcée au stade de 45 jours, dernier stade que nous ayons étudié. On ne note pas de changements dans la métaadénohypophyse pendant la période considérée.

Discussion. — 1. Au cours de l'histogenèse de l'hypophyse de *Lebistes reticulatus*, ce sont les cellules acidophiles de la proadénohypophyse qui se différencient en premier lieu. Cette constatation pourrait conduire à l'opinion que ces cellules seraient responsables de la sécrétion de la somatotrophine.

2. Les granules spécifiques se forment à partir de fines vésicules dont le contenu se densifie progressivement. Cette densification s'opère à un stade très précoce, donnant naissance à des granules denses très fins qui augmentent ensuite de taille. La taille des granules ne représente donc pas un critère absolu pour l'identification d'une cellule hypophysaire.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Proadénohypophyse de 15 jours. Deux cellules acidophiles en voie de différenciation entourées d'éléments indifférenciés (G × 8 000).

Fig. 2. — Mésoadénohypophyse de 15 jours. Cellules acidophiles en différenciation. Dans la cellule située sur le côté gauche du cliché on note, dans la partie tournée vers la basale, une accumulation de vésicules en cours de densification (G × 8 000).

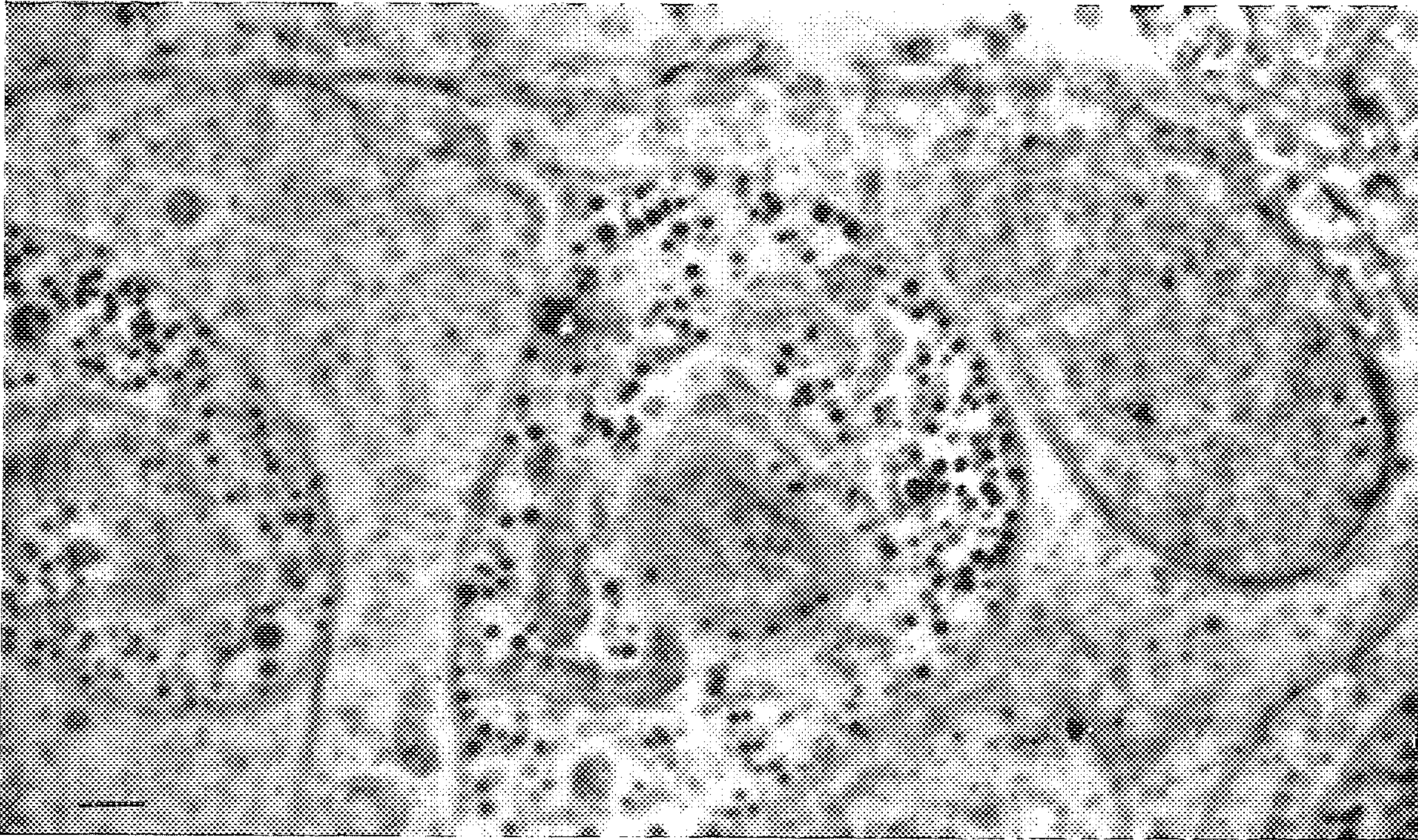


Fig. 1.

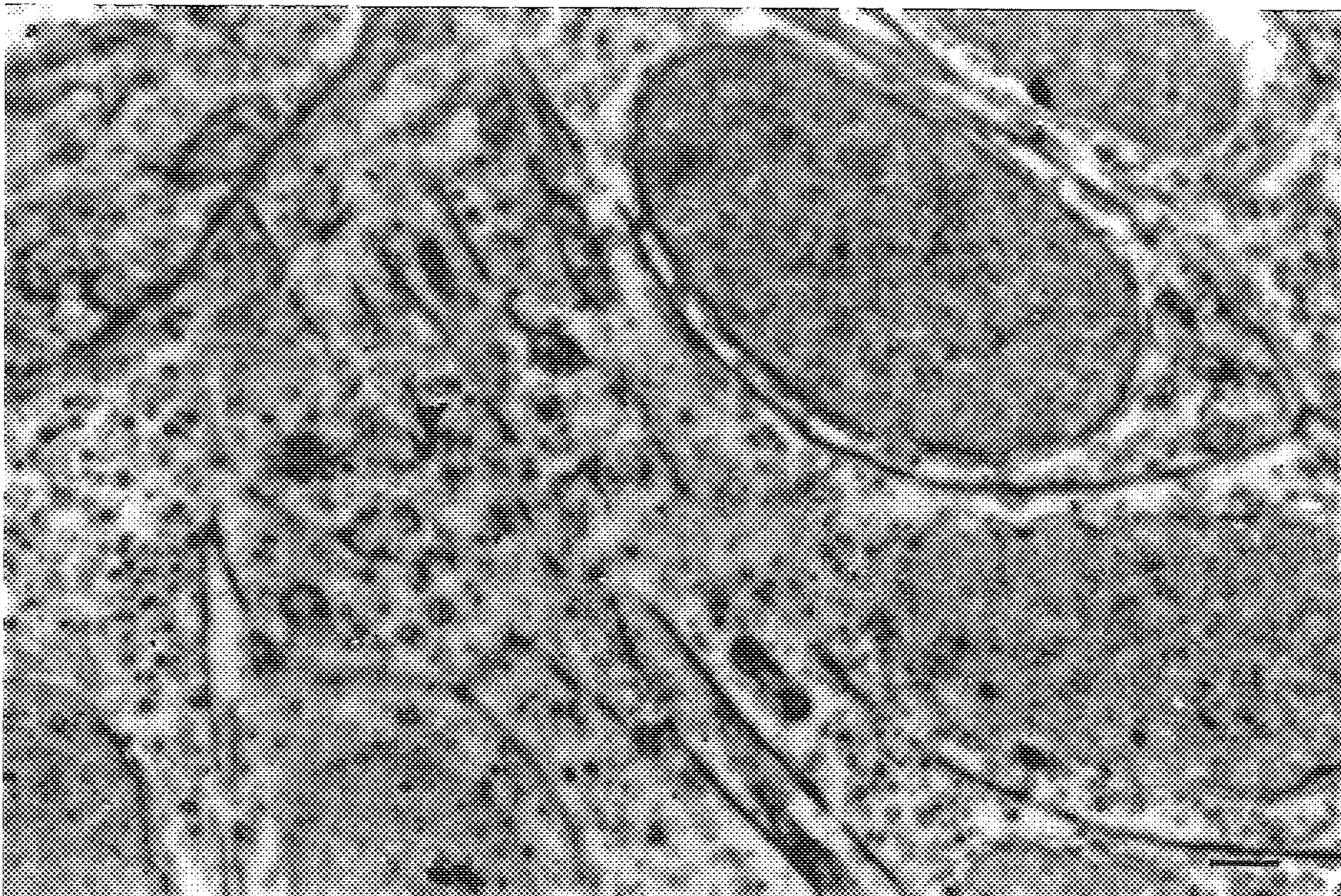


Fig. 2.

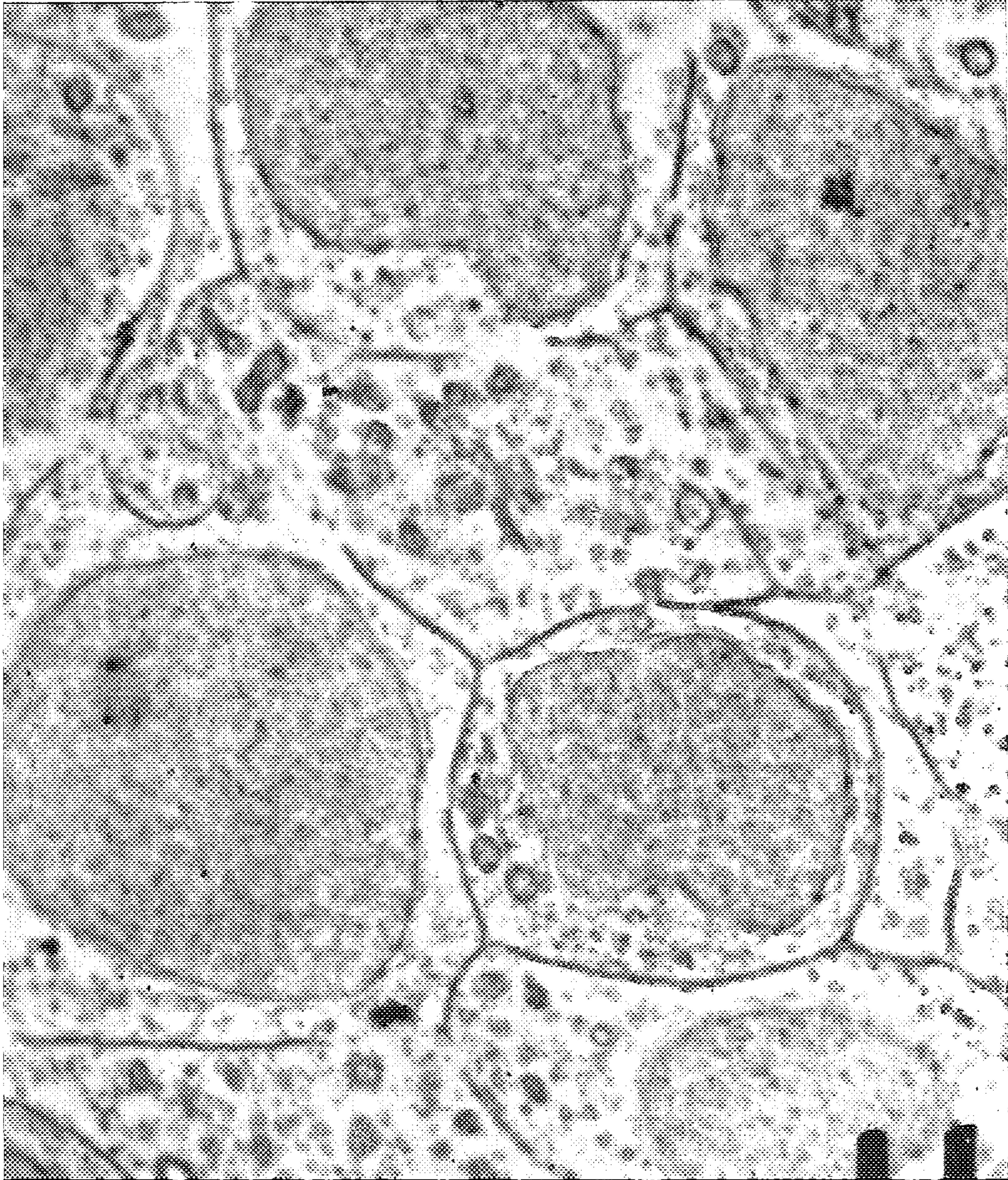


Fig. 3.

Fig. 3. — Partie externe de la mésoadénohypophyse (15 jours). Cellules à cytoplasme clair contenant quelques fines vésicules (G × 8 000).

3. Les cellules acidophiles de la mésoadénohypophyse se différencient peu de temps après celles de la proadénohypophyse. On peut noter une polarisation très nette de leur différenciation par rapport au lobe nerveux. La future zone cyanophile ne présente pas encore de différenciation nette pendant la période considérée.

4. Dans la métaadénohypophyse, les cellules ont l'aspect des cellules chromophobes de ce lobe chez l'adulte. Les cellules à granulations sécrétoires ne sont pas encore différenciées.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) G. Geske, *Roux. Arch. Entwicklm*, 148, 1956, p. 263-310.

(2) E. Follenius et A. Porte, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1247-1250.

(3) E. Follenius, *Ann. Endocr. Fr.*, 20, 1959, p. 676-682.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale, Faculté des Sciences* et *Institut d'Anatomie pathologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

NUTRITION. — *Influence de restrictions alimentaires périodiques sur le comportement nutritionnel du Rat blanc : poids vif, bilan azoté, dépense énergétique.* Note (*) de Mme **Mireille Morin-Jomain**, MM. **Jean Trémolières**, **Jean Abraham**, Mlle **Odette Champigny** et M. **Raymond Jacquot**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Au cours de phases de réhabilitation succédant à des périodes de restriction alimentaire, le Rat blanc réalise des gains de poids et des rétentions d'azote supérieurs aux performances d'animaux maintenus en alimentation libre. Le jeûne hydrique a des effets plus sévères et immédiats chez les témoins antérieurement nourris *ad libitum* que chez le Rat soumis à une alimentation discontinue.

Les effets physio-pathologiques d'une réduction des ingesta calorico-azotés de l'ordre de 50 % ont été décrits par Keys et coll. ([1]). Qu'advient-il quand on répète de telles restrictions en les entrecoupant de périodes de réhabilitation ? Nous avons poursuivi une expérience dans ce sens en utilisant le rat Wistar CF adulte, d'un poids moyen de 175 g au début des essais. Les animaux étaient répartis en deux lots. Le lot témoin (T) consommait *ad libitum* un régime équilibré à 12 % de caséine. Le lot expérimental (R) était placé au même régime alloué en alimentation discontinue selon le schéma : prépériode d'ingestion libre, restriction alimentaire correspondant à 40 % de l'ingestion libre, période de réhabilitation calculée sur la consommation pendant la prépériode. En tout, le lot expérimental a subi cinq périodes de restriction de 7 jours, chacune suivie de cinq périodes de réhabilitation de durée égale. En fin d'expérience (3 mois) tous les rats ont été placés à l'inanition totale.

Poids vif. — Les variations de poids vif pour l'ensemble de l'expérience sont les suivantes :

Alimentation.	Gain de poids moyen (g/rat).	Ingéré sec (g/rat).	Gain de poids par gramme ingéré sec (g).
Continue (T)	127	1087	0,117
Discontinue (R)	33	666	0,050

Le lot R ayant subi des restrictions périodiques a une croissance plus faible que celle des témoins. De plus, le « rendement alimentaire » est médiocre en alimentation discontinue. Cependant, l'étude cinétique des résultats montre qu'au cours des périodes de réhabilitation, les performances du lot expérimental R sont très supérieures à celles des témoins. Voici les valeurs observées pendant les périodes de réalimentation comparées aux valeurs du lot T pendant le même temps de 7 jours :

Lot.	Alimentation.	Gain de poids (g/rat).	Ingéré sec (g/rat).	Gain de poids par gramme ingéré sec (g).
T	Continue	18,5	113	0,16
R	1re réhabilitation	36	98	0,37
R	Moyenne des cinq périodes de réhabilitation	28	94	0,30

Par ailleurs, les rats semblent s'adapter à la sous-alimentation : la perte de poids qui était de 33 g par rat au cours de la première période de restriction tombe successivement à 20, 14, 21 et 18 g au cours des quatre périodes suivantes.

Bilan azoté. — Le mode d'alimentation n'a pas d'influence sur le coefficient d'utilisation digestive de l'azote dont la valeur moyenne est de 87. Dans le lot expérimental R, le bilan est négatif pendant les périodes de restriction. Néanmoins, le coefficient de rétention azoté est plus élevé au cours de la réhabilitation du lot R (CR moyen : 30) que chez les témoins (CR moyen : 26). On retrouve ici le phénomène d'adaptation à la sous-alimentation : la perte urinaire d'azote est de 134 mg par rat et par jour lors de la première restriction, elle n'est que de 99 mg à la quatrième restriction.

Échanges respiratoires. — Ceux-ci sont mesurés en continu par période de 4 jours ([2]), ([3]). Pendant les restrictions, les rats sous-alimentés ont des échanges plus faibles que les témoins. Mais, on ne note aucune accoutumance et les valeurs de l'acide carbonique dégagé et de l'oxygène consommé sont les mêmes à la dernière et à la première période de restriction, soit respectivement 5,3 et 6,2 l par animal et par jour ou encore 3,1 et 3,6 l par 100 g de poids vif. Les témoins présentaient pendant le même temps des valeurs de 9,5 et 10,1 l, soit 4,4 et 4,7 l par 100 g de poids vif. On note cependant des différences entre les animaux en cours de réhabilitation et les témoins. Les valeurs suivantes sont calculées sur l'ensemble des périodes de réalimentation.

	Calories ingérées.		O_2 (l).		CO_2 (l).			Calories perdues.	
Alimentation.	+	++	+	++	+	++	Q. R.	+	++
Continue (T)	61	28,2	10,1	4,7	9,5	4,4	0,94	49	22,7
Réhabilitation (R)	53	27,9	7,3	3,8	7,3	3,8	1,00	37	19,5

+, par rat et par jour; ++, par 100 g de poids vif et par jour.

Après jeûne partiel, les rats réalimentés accusent des gains de poids supérieurs aux témoins avec une dépense moindre d'énergie.

Inanition totale. — Les résultats obtenus en inanition totale (jeûne hydrique) sont rapportés ci-dessous.

Alimentation préalable.	Jours de de jeûne.	Calories dépensées (rat/jour).	Azote perdu (mg/rat jour).	Q. R.	Perte de poids vif (g/rat/jour).
Continue	1er	41	171	0,73	13
	2e	39	163	0,73	9
	3e	36,3	152	0,71	9
	4e	35,6	147	0,70	8,3
	5e	31	123	0,70	7,6
Discontinue	1er	29	112	0,70	9
	2e	28	107	0,70	7
	3e	27	100	0,71	7
	4e	26	95	0,70	6,6
	5e	24,6	90	0,70	5

Dans les conditions de l'inanition totale, les rats habitués aux restrictions alimentaires périodiques se comportent différemment des animaux jusqu'alors nourris *ad libitum*. Au début du jeûne, ces derniers témoignent d'un gaspillage d'énergie et d'azote avant de restreindre leurs dépenses et de s'adapter à la privation de nourriture. Au contraire, les rats « entraînés » du lot R se placent immédiatement dans l'économie imposée par l'inanition. Chez les témoins, le rapport « azote perdu/calories dépensées » reste constant pendant les cinq jours de jeûne (valeur moyenne : 4,07). Dans le lot expérimental, ce rapport, plus faible au départ, diminue régulièrement au cours du jeûne de 3,80 à 3,66. On peut en déduire que, contrairement aux témoins, les rats de ce lot réalisent une épargne préférentielle de protides.

Conclusions. — Des restrictions alimentaires globales imposées périodiquement permettent au Rat blanc de réaliser au cours des périodes de réhabilitation des performances (gain de poids, rétention d'azote) nettement supérieures à celles de témoins maintenus en alimentation libre. L'animal s'adapte aux restrictions comme le montrent d'une part, l'étude des périodes successives et, d'autre part, le comportement lors de l'inanition totale. Le jeûne hydrique a des effets beaucoup plus sévères et immédiats chez les témoins antérieurement nourris *ad libitum* que chez le Rat préalablement soumis à une alimentation discontinue.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) A. Keys et coll., *The biology of human starvation*, 2 vol., 1950, Univers. Minnesota édit.

(2) T. Cahn et J. Houget, *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 115.

(3) J. Abraham, O. Champigny, R. Jacquot et A. Rérat, *Ann. Nutrit. Aliment.*, 12, 1958, p. 182.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise,*
et *Unité de Diététique de l'INH, Hôpital Bichat, Paris.*)

BIOLOGIE ANIMALE. — *Le cycle sexuel biennal chez la femelle de* Salamandra salamandra quadri-virgata *dans les Hautes-Pyrénées*. Note (*) de M. **Jean Joly**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A 1000 m d'altitude dans les Pyrénées, le cycle génital des femelles de Salamandre tachetée est étalé sur deux ans. La première année est consacrée à la gestation et la deuxième à la vitellogenèse, alors qu'en plaine les deux phénomènes sont en grande partie simultanés. La gestation peut revêtir en altitude un aspect particulier qui est décrit. L'influence de l'écologie sur le cycle biologique de la Salamandre est donc manifeste.

Dans une Note récente ([1]), nous avons décrit le cycle sexuel de la Salamandre tachetée dans l'Ouest de la France. L'examen de 42 femelles capturées aux environs de Cauterets (Hautes-Pyrénées) nous permet de préciser en quoi le cycle de la même espèce est modifié à 1000 m d'altitude.

Rappelons brièvement l'évolution annuelle du tractus génital des femelles dans l'Ouest de la France : l'ovulation a lieu au début de juillet; dès ce moment la vitellogenèse est active, tandis que se poursuit la gestation. La parturition est échelonnée d'octobre à avril. Les ovocytes continuent leur croissance au printemps et celle-ci s'achève peu avant l'ovulation, en juillet. Le poids de l'ovaire gauche passe ainsi (*fig.* 1), en pourcentage du poids du corps, de 0,60 % en juillet à 2 % en octobre, il dépasse 3 % en mars chez des femelles prêtes à accoucher et atteint 4 à 5 % peu avant l'ovulation. Le cycle génital est donc annuel.

Dans les Pyrénées, à 1000 m d'altitude, le processus est différent. L'ovulation a lieu en mai-juin, la gestation dure presque un an et la vitellogenèse est très lente pendant toute cette période. L'ovaire n'entre dans une phase de croissance rapide qu'après la parturition, pendant la deuxième année du cycle. En pourcentage du poids du corps (*fig.* 1) le poids de l'ovaire gauche évolue entre 0,45 % (après l'ovulation) et 0,70 % à la fin de la gestation un an plus tard, puis atteint 4,60 % en automne et 5,80 % en avril suivant. L'ovulation n'a donc lieu que tous les deux ans. Un tel phénomène d'allongement du cycle des femelles se retrouve chez deux Reptiles qui présentent une évolution ovarienne étagée sur deux à quatre ans à la limite nord de leur aire de répartition : *Crotalus viridis* [Rahn ([2])] et *Vipera aspis* [Saint-Girons ([3])]. Chez la Salamandre noire des Alpes, (*S. atra*), Wunderer ([4]) a montré que la gestation s'étend sur quatre ans, fait confirmé par Vilter et Vilter ([5]). Pendant cette période la vitellogenèse est interrompue et elle ne reprend qu'après la parturition. Vilter et Vilter estiment que c'est l'action des corps jaunes ovariens qui freine l'ovogenèse pendant la gestation. Cette explication serait séduisante en ce qui concerne *Salamandra salamandra* si nous considérions le seul cas des spécimens de montagne; mais, si l'on examine le cycle des animaux

de plaine, on est obligé d'admettre que les corps jaunes, bien que présents, n'assument aucun rôle inhibiteur de l'ovogenèse pendant la gestation. Si l'inhibition existe, il faut supposer qu'elle est levée par un autre facteur; à notre connaissance, l'activité endocrine des formations lutéiniques chez les Salamandres reste d'ailleurs à démontrer. Le développement du tractus génital (trompe principalement) chez les femelles de plaine en fin de gestation, comparé à son repos chez leurs homologues de montagne, plaiderait en faveur d'une activité gonadotrope restreinte chez ces dernières pendant la première année du cycle.

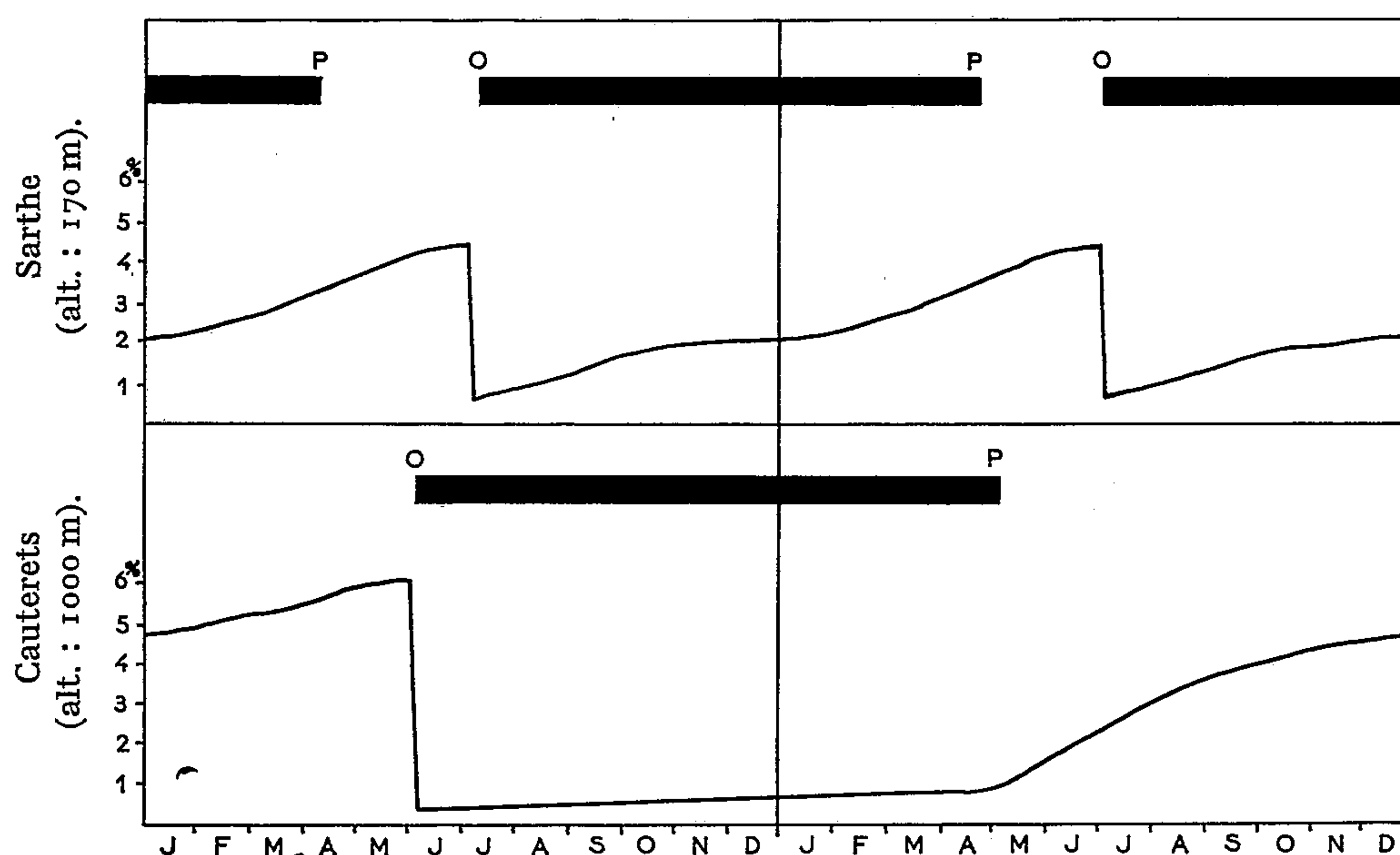


Fig. 1. — Graphique montrant l'évolution saisonnière du poids de l'ovaire gauche en pourcentage du poids du corps chez *Salamandra salamandra quadri-virgata*, dans l'Ouest de la France, d'une part, dans les Pyrénées d'autre part. Les rectangles noirs représentent la durée de la gestation. O, ovulation; P, parturition.

Une autre particularité physiologique caractérise les Salamandres tachetées d'altitude : leur gestation est souvent d'un type spécial. Alors qu'en plaine les larves ne se libèrent de leur enveloppe muqueuse qu'à l'époque de la parturition, elles la quittent beaucoup plus tôt en altitude. Les femelles disséquées en fin de gestation présentent tous les intermédiaires entre l'aspect typique des animaux de plaine (une quarantaine de larves de 30 mm environ) et un petit nombre de grosse larves (2 à 4 par utérus). Ces dernières atteignent souvent la taille considérable de 45 mm et un poids de l'ordre de 1 g; elles présentent, en outre, des signes de métamorphose plus ou moins accentués. Ces faits confirment les observations de Lantz [6] qui a trouvé dans un terrarium contenant des femelles de Salamandres originaires des Pyrénées, un lot de larves mortes à des stades

plus ou moins avancés de leur métamorphose. Il nous semble évident que la grande taille de ces larves est due, au moins pour une large part, au cannibalisme intra-utérin plus ou moins intense. Celui-ci s'exerce surtout à l'égard des œufs non développés ou des embryons dont le développement s'est arrêté. A plusieurs reprises, la dissection d'un utérus gestatif nous a montré des larves en train de dévorer de tels embryons. Ajoutons qu'il est possible d'élever ces grosses larves en milieu humide et d'obtenir la métamorphose complète en quelques jours sans passage par le milieu aquatique.

Ces particularités des spécimens récoltés en altitude mettent en relief l'importance des facteurs écologiques dans le déterminisme du cycle biologique chez les Vertébrés pœcilothermes.

(*) Séance du 8 mai 1961.
(1) J. Joly, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2594.
(2) H. Rahn, *Copeia*, n° 4, 1942, p. 233.
(3) H. Saint-Girons, *Bull. Biol.*, 91, n° 3, 1957, p. 284.
(4) Wunderer, *Zool. Jahrb. (Systemat.)*, 28, 1910, p. 23.
(5) V. Vilter et A. Vilter, *C. R. Soc. Biol.*, 64, n° 2, 1960, p. 290.
(6) L. A. Lantz, *Rev. Hist. Nat. appl.*, 1927, p. 17.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés,*
105, *boulevard Raspail, Paris,* 6e.)

GÉNÉTIQUE. — *Détection chromosomique d'une mosaïque artificielle humaine.* Note de MM. **Jérôme Lejeune** et **Raymond Turpin**, présentée par M. Léon Binet.

77 jours après transplantation d'un fragment de peau d'un jumeau XY sur son jumeau haplo X, la détection d'une population mixte (XY/X) dans la greffe permet d'affirmer la persistance des cellules transplantées.

Le couple gémellaire décrit dans la précédente Note [1] pouvant être présumé monozygote en dépit d'un dimorphisme sexuel évident, l'épreuve des greffes réciproques a été pratiquée.

A. Un fragment de peau totale, prélevé sur le sujet haplo X, a été greffé sur le sujet XY. Au lieu et place du prélèvement, le sujet haplo X a reçu un fragment de peau du sujet XY. Dans les deux cas, une fraction des greffes a été prélevée au moment de l'intervention pour vérifier le caryotype de chacune d'elles. Les caryotypes, haplo X et XY ont été retrouvés, en accord avec les examens précédents réalisés sur biopsie de *fascia lata* d'après notre technique habituelle [2]. Aucune suspicion de mosaïcisme X/XY n'a été décelée chez le sujet haplo X ou le sujet XY tant sur la biopsie de *fascia lata* que sur la biopsie du greffon.

L'examen journalier, puis hebdomadaire des greffes réciproques permet d'affirmer que 112 jours après transplantation les greffes ont parfaitement « pris », sans aucune réaction inflammatoire, et semblent définitivement établies.

B. Au 78e jour une biopsie, à cheval sur la zone greffée (XY) et la peau avoisinanate de l'hôte (X) a été effectuée chez le sujet haplo X; la moitié de la greffe environ a été intéressée par cette biopsie, l'autre moitié étant laissée en place pour examen ultérieur éventuel.

Nombre de cellules dont le caryotype a été établi sans ambiguïté au cours des cultures successives du fragment transplanté.

	Haplo X.	XY.	Total.
1re série	12	2	14
2e »	15	6	21
3e »	12	13	25
4e »	5	6	11
	44	27	71

$\chi^2 = 7,48$ pour $\nu = 3$; $P \neq 0,05$.

Discussion. — Cette étude caryotypique permet d'affirmer que des cellules du jumeau XY survivaient 77 jours après transplantation sur le jumeau X et conservaient encore leur pouvoir de reproduction (*in vitro* du moins).

En raison de la localisation du prélèvement le mélange X/XY ne permet pas de préjuger de l'état réel du greffon qui peut, soit être resté purement XY (*fig.* 1), soit avoir été partiellement réhabité par les cellules haplo X (*fig.* 2) de l'hôte.

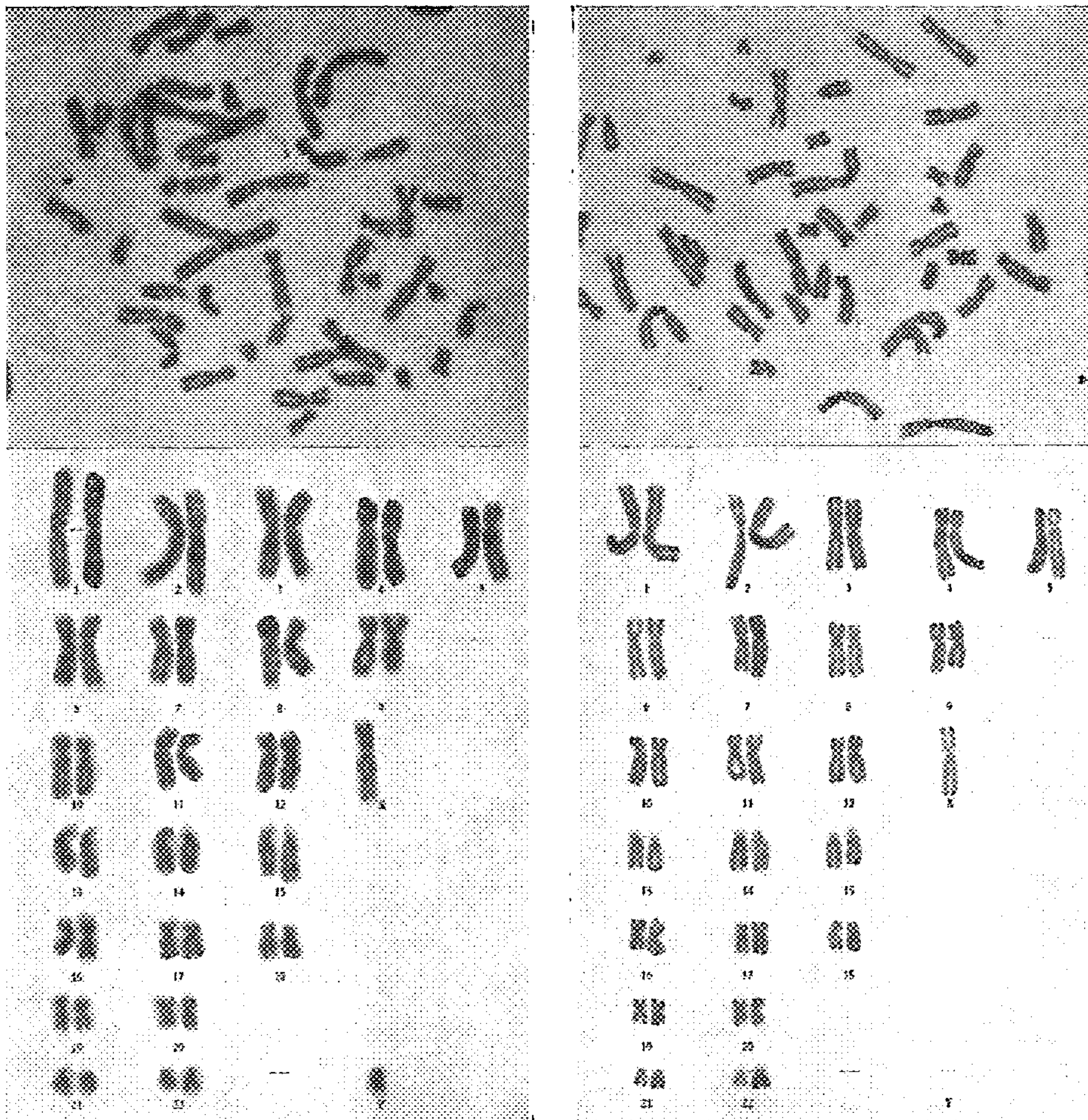


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Cellule mâle : 44 A, XY (Biopsie du greffon XY porté par le sujet haplo X).
Fig. 2. — Cellule haplo X : 44 A, X (Biopsie du greffon XY porté par le sujet haplo X).

Par ailleurs, l'augmentation de fréquence des cellules XY en fonction du vieillissement de la culture, bien qu'à la limite de la signification statistique, laisse supposer que le caryotype équilibré XY pourait avoir, *in vitro*, une valeur sélective supérieure à celle du caryotype haplo X. On ne peut de ce fait inférer ce qui se passe *in situ*; il est même possible alors que les cellules XY en survie dans ce milieu haplo X soient défavorisées par rapport aux cellules de l'hôte.

Conclusion. — Ces observations montrent que l'analyse chromosomique après avoir permis d'étudier un cas de gémellité exceptionnelle a servi à déceler une mosaïque artificielle humaine X/XY, conséquence de greffes réciproques; mais un plus long recul de temps reste nécessaire pour juger de la destinée de cette mosaïque. De toutes façons, ces faits corroborent entièrement l'examen macroscopique en ce qui concerne la « prise » des greffes réciproques. L'analyse du greffon haplo X sur le sujet XY sera réalisée ultérieurement pour servir de contre-épreuve.

L'ensemble de ces résultats, comparables à ceux obtenus par Ford (3) dans l'étude des hétérogreffes chez la souris montrent que le chromosome Y peut servir de « marqueur » chez l'Homme. Cette technique utilisée dans un cas de gémellité exceptionnelle pourrait être étendue à l'étude des greffes de moelle et des transplations d'organes entre sujets de caryotypes différents (4).

(1) R. Turpin, J. Lejeune, J. Lafourcade, P. L. Chigot et C. Salmon, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2945.

(2) J. Lejeune, R. Turpin et M. Gautier, *Revue Française d'Études clinique et biologiques*, 5, 1960, p. 406-408.

(3) C. E. Ford, P. L. T. Ilbery et J. F. Loutit, *J. of cellular and comparative Physiology*, 50, suppl. 1, 1957, p. 109-121.

(4) Ce travail a été réalisé avec l'aide du Commissariat à l'Énergie Atomique (contrat n° 3254).

(*Institut de Progénèse*, 15, *rue de l'École-de-Médecine*, *Paris*, 6e.)

RADIOÉCOLOGIE. — *Étude de la contamination d'une biocoenose artificielle d'eau douce par le cérium radioactif.* Note (*) de MM. **Yves-Alain Fontaine** et **André Aeberhardt**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Après réalisation d'une communauté complexe, comparable à une mare d'eau douce de nos régions, le radioisotope (^{144}Ce) a été introduit, et sa distribution suivie durant 41 jours. L'irradiation subie par les organismes peut être estimée en fonction de l'intensité de la contamination initiale.

L'étude des caractères et des conséquences de la contamination des milieux aquatiques par les radioisotopes est particulièrement importante. En effet, de nombreuses installations utilisant l'énergie nucléaire rejettent les déchets radioactifs liquides dans les fleuves ou les océans près desquels elles ont été édifiées.

Or, en ce qui concerne en particulier les phénomènes de concentration par les organismes vivants, les chercheurs se sont le plus souvent bornés à étudier la contamination d'une espèce isolée de son biotope, placée dans une eau radioactive.

Dans ces conditions, les caractères de la contamination et certaines de ses conséquences éthologiques peuvent être différents de ceux observés dans la nature, du fait notamment de l'exclusion des chaînes alimentaires, dont l'intervention apparaît si importante. Il est donc nécessaire, nous semble-t-il, d'étudier aussi la répartition des radioisotopes et leurs actions biologiques éventuelles sur des biocoenoses expérimentales complexes. L'expérience dont nous résumons les résultats ici constitue une tentative dans cette voie. Elle porte sur l'étude de la distribution d'un produit de fission particulièrement important, le ^{144}Ce, entre les divers éléments d'une communauté expérimentale réunissant les principaux constituants d'une mare d'eau douce de nos régions.

Cette communauté, constituée en collaboration avec M. Y. Plessis, comprenait essentiellement, dans un volume de 500 l d'eau, des sédiments, des algues vertes (Diatomées diverses), des plantes vertes (*Myriophyllum* L. sp. et *Lemna Polyrhizza* L.), des Daphnies (*Daphnia pulex* Leyd.), des Mollusques (*Planorbis Vortex* L. et *Limnæa stagnalis* L.) et des Cyprins bronzés (*Carassius auratus* L.). L'établissement et l'évolution de cette communauté sont décrits par ailleurs [1]; signalons seulement ici que les dispositifs techniques utilisés ont permis d'assurer à la fois une homogénéisation continue de l'eau et le maintien d'un équilibre relatif.

Des échantillons des divers éléments de la communauté sont prélevés 1, 3, 10, 18 et 41 jours après l'introduction du cérium radioactif, pesés, et leur radioactivité γ est mesurée par scintillation; les résultats ne sont pas corrigés pour la décroissance radioactive du ^{144}Ce, qui est très lente. Nous

désignerons ici par radioactivité spécifique la radioactivité en impulsions par minute et par gramme du prélèvement considéré; les données obtenues permettent de dégager les conclusions suivantes :

A. Dans une première phase, l'évolution de la communauté est marquée par les phénomènes suivants :

1° La radioactivité de l'eau diminue rapidement, avec un taux de décroissance exponentielle de 0,34 j^{-1}.

2° Cette décroissance traduit une fixation, inégale mais le plus souvent intense, du radiocérium sur toutes les surfaces mortes ou vivantes qui lui sont offertes. Le tableau précise l'importance de la contamination maximale des principaux éléments et la vitesse avec laquelle ce maximum est atteint.

Éléments.		Radioactivité maximale atteinte (imp/mn/g) (*).	Moment où elle est atteinte (jours).	Taux de décroissance exponentielle (j^{-1} pour $t > 10$ j.).	Irradiation subie au 18e jour (rad/jour).
Sédiments		$5,8.10^6$	7	0,015	–
Algues		8.10^6	1	0,010	1
Lemnas		7.10^5	9	0,027	–
Myriophylles		4.10^5	3	0,042	–
Daphnies		5.10^6	1	0,015	13
Limnées	Corps	$2,6.10^6$	10	0,037	147 pour les viscères
	Coquille	$3,3.10^5$	< 3	0,006	
Cyprins	Total (A)	$1,6.10^5$ (**)	–	Non sign. $\neq 0$	87 pour les viscères
	Contenu intestinal (B)	$9,8.10^6$ (**)			
	A — B	$1,2.10^3$ (**)			

(*) La radioactivité spécifique initiale de l'eau est de 11 046 imp/mn/g.

(**) Les variations individuelles ne permettent pas de mettre ici en évidence une variation régulière de la contamination en fonction du temps, et ces valeurs sont des moyennes générales, non des maximums.

En ce qui concerne les animaux de niveaux trophiques relativement élevés (parties molles des Mollusques, Poissons), la contamination semble s'effectuer surtout par l'ingestion de nourriture radioactive. La dissection nous a montré en effet que l'essentiel de la radioactivité est lié au contenu du tube digestif. Chez les Cyprins en particulier, il n'y a pratiquement pas, semble-t-il, de contamination interne *sensu stricto* : en moyenne la radioactivité totale liée au contenu du tube digestif est de 510 000 imp/mn, celle des tissus (peau, écailles, branchies, tube digestif) en contact avec le milieu extérieur est de 3 440 imp/mn et celle des organes internes de 620 imp/mn seulement. Chez des Téléostéens marins, rappelons-le, Chipman [2] avait observé une absorption digestive beaucoup plus notable du ^{144}Ce. Le problème posé par cette différence entre Téléostéens marins et d'eau douce sera discuté dans un Mémoire ultérieur et des précisions y seront apportées sur les résultats résumés ici [3].

B. L'évolution de la contamination est caractérisée dans une seconde phase par une diminution de la radioactivité spécifique de la plupart des éléments de la communauté; cette diminution reste assez rapide pour

l'eau (taux de décroissance exponentielle : 0,069 j^{-1}, ce phénomène étant dû semble-t-il à la croissance rapide de populations d'algues vertes); elle est beaucoup plus lente pour les autres éléments (tableau) et liée dans ce cas, d'une part, à des phénomènes de désadsorption (sédiments, etc.), d'autre part, au développement de la population considérée (algues vertes, plantes vertes surtout), enfin pour les espèces de niveaux trophiques supérieurs (mollusques par exemple) à la diminution de la radioactivité spécifique de la nourriture (plantes vertes).

D'un point de vue global, la radioactivité perdue par l'eau est fixée surtout par les algues vertes, tandis qu'une partie croissante de la radioactivité totale est transférée des plantes et des algues aux sédiments sous forme d'excrétats, par l'intermédiaire des Poissons et des Mollusques; ce transfert est assez lent (10 % de la radioactivité totale environ en 38 jours).

C. Les valeurs des radioactivités spécifiques des diverses populations au 18e jour donnent une indication de la contamination moyenne au cours de l'expérience, et nous avons calculé les doses approximatives de rayonnement reçues à ce moment. Les activités spécifiques des divers éléments varient alors de 20 (plantes) à 170 (viscères de mollusques) et même 300 fois (algues vertes), la radioactivité spécifique initiale de l'eau (0,02 μC/g environ), alors que la radioactivité de l'eau elle-même n'est plus que les 2,3/100e de cette valeur. Ces données permettent de calculer l'irradiation subie par quelques organismes (tableau). On peut en déduire la concentration initiale de ^{144}Ce qui déterminerait une irradiation donnée; ainsi par exemple, l'irradiation naturelle ([4]) serait doublée pendant plus d'un mois, en moyenne, dans le cas des viscères de mollusques, par une concentration initiale dans l'eau de 0,05 μμC/ml seulement, soit 1 C/2.10^{10} l.

(*) Séance du 8 mai 1961.

([1]) Y. Plessis et Y. A. Fontaine, *Bulletin du Muséum*, 33, 1961 (sous presse).

([2]) W. A. Chipman, *Proc. of the Gulf and Caribbean*, Fisheries Institute, 1958, p. 97-110.

([3]) Y. A. Fontaine et A. Aeberhardt (en préparation).

([4]) En admettant avec T. R. Folsom et J. H. Harley, *N. R. C. Publ.*, 551, 1957, que l'irradiation naturelle est dans ce cas de 64 mrad/jour.

*(Laboratoire de Physiologie du Muséum d'Histoire naturelle, 7, rue Cuvier, Paris
Groupe de Radiotoxicologie, Service de Biologie, Centre d'Études nucléaires de Saclay.)*

VIROLOGIE. — *Observations préliminaires démontrant l'existence d'inhibiteurs du virus de la Mosaïque du Tabac chez des animaux aquatiques, la plupart marins.* Note (*) de M. **Pierre Limasset**, transmise par M. Maurice Lemoigne.

Des inhibiteurs du virus de la Mosaïque du Tabac ont été mis en évidence dans les extraits de plusieurs espèces d'animaux marins et d'un Bivalve d'eau douce. On a étudié spécialement ceux de l'Huître portugaise et de la Moule.

Nous nous sommes proposé de rechercher la présence éventuelle d'inhibiteurs de virus chez des animaux marins. Les premières études ont porté sur quatre espèces de Bivalves (Huître portugaise, *Crassostrea angulata*, Moule, *Mytilus edulis* var. *galloprovincialis*, deux Palourdes, *Tapes decussatus* et *Tapes aureus*), un Tunicier (le Violet *Microcosmus sulcatus*) et un Crustacé (le Crabe *Carcinus mænas*). Le virus éprouvé était celui de la Mosaïque du Tabac qui se prête, mieux que tout autre, à des tests quantitatifs de pouvoir infectieux.

Dans ces essais préliminaires, les organes charnus des animaux étaient broyés en totalité, au broyeur à hélice, en présence d'une faible quantité de sérum physiologique. L'eau contenue dans la coquille des Bivalves était préalablement éliminée. On l'éprouvait à part dans certaines expériences. Le liquide obtenu après broyage était sommairement clarifié et utilisé tel quel ou dilué. Ce liquide sera conventionnellement désigné sous le nom d' « extrait ».

Dans une première série d'expériences, chaque extrait, dilué ou non, était mélangé avec un volume égal d'une préparation de virus. Chacun des mélanges ainsi obtenus était inoculé à un certain nombre de feuilles du Tabac *Xanthi nc* [1], variété hypersensible réagissant, comme le *Nicotiana glutinosa*, par des lésions locales. Chaque feuille était inoculée avec le mélange d'un seul côté de la nervure médiane. L'autre moitié était inoculée avec une préparation de virus de même concentration et servait de témoin. L'inhibition de la formation des lésions locales sous l'action de l'extrait sera exprimée en pour-cent des lésions constatées sur les demi-feuilles témoins.

Tous les extraits non dilués, avant le mélange avec la préparation de virus, provoquaient une inhibition comprise entre 90 et 100 % (soit 0 à 10 lésions pour 100 des témoins). Par contre, tandis que les extraits des Bivalves dilués 100 fois étaient encore fortement inhibiteurs (70 à 80 % d'inhibition), ceux du Violet et du Crabe ne l'étaient plus à cette même dilution.

C'est pourquoi les études plus détaillées ont porté sur deux Bivalves : l'Huître portugaise et la Moule. Nous avons d'abord constaté que le virus

purifié par relargage au sulfate d'ammonium après 2 h et demie de séjour dans les extraits bruts de ces deux espèces ne perdait pas son pouvoir infectieux. Il n'y a donc pas d'inactivation *in vitro* et l'inhibition semble devoir être attribuée à des processus se déroulant dans les cellules de la plante hôte. On sait d'ailleurs que beaucoup d'inhibiteurs antérieurement étudiés se comportent de même.

Nous avons ensuite réalisé des séries d'expériences au cours desquelles l'inhibiteur était appliqué au pinceau, à la face supérieure des demi-feuilles de Tabac *Xanthi nc*, 2 h avant l'inoculation. Celle-ci était précédée d'un lavage à l'eau et réalisée uniformément sur la moitié traitée et la moitié témoin, avec la même préparation de virus. L'inhibition était alors pratiquement totale tant avec les extraits non dilués qu'avec ceux dilués dix fois chez les deux espèces étudiées. L'eau contenue dans les coquilles, dépouillée ou non du plankton, était également inhibitrice, mais à un moindre degré (environ 80 % d'inhibition non diluée et 40 à 50 % diluée dix fois). Le plankton séparé par centrifugation, lavé trois fois et remis en suspension dans un volume de sérum physiologique égal au volume d'eau initial, avait un pouvoir inhibiteur comparable à celui de l'eau des coquilles diluée dix fois, mais significativement plus faible chez l'Huître que chez la Moule (30 et 50 % d'inhibition en chiffres ronds).

L'inhibition provoquée par les extraits de l'Huître et de la Moule, ainsi que l'eau de leurs coquilles, appliqués avant l'inoculation ou en même temps que celle-ci pourrait agir uniquement sur l' « installation » du virus dans les cellules de l'hôte. Il est important de savoir si ces produits peuvent jouer aussi le rôle d' « inhibiteurs de multiplication » en arrêtant ou en ralentissant la multiplication du virus déjà installé. Il faut, pour le vérifier, les appliquer après l'inoculation.

L'extrait de Moule, appliqué au pinceau à la face supérieure des demi-feuilles 30 mn après une inoculation réalisée sur cette même face a provoqué une inhibition de 42 %. Lorsque l'application avait lieu 1 à 5 h après l'inoculation, l'inhibition atteignait encore une valeur de 25 %. Par contre, 24 h après l'inoculation on n'observait plus d'inhibition.

L'extrait d'Huître non dilué s'est montré plus phytotoxique que celui de la Moule lorsqu'on l'appliquait à la face supérieure, préalablement inoculée, d'une feuille [2]. Ceci a conduit à essayer de le déposer, en ce cas, sur la face inférieure. Son application, 1 h avant l'inoculation donnait, dans ces conditions, un taux d'inhibition de 67 % montrant que les facteurs d'inhibition migraient d'un épiderme à l'autre. Mais les traitements réalisés en même temps que l'inoculation ont provoqué une inhibition faible, non significative et, une demi-heure après l'inoculation, une inhibition nulle (huit répétitions, moyenne du nombre de lésions 39,7 pour les moitiés traitées et 39,2 pour les témoins).

Ces tests préliminaires ne suffisent pas à tirer des conclusions certaines. Ils permettent cependant de supposer provisoirement que les extraits

d'Huître seraient seulement inhibiteurs d'installation tandis que ceux de la Moule pourraient avoir, en outre, une certaine action comme inhibiteurs de multiplication. Des essais réalisés sur des tabacs de la variété Samsun qui réagit par une infection générale, sans lésions locales, contribuent à renforcer la valeur de cette hypothèse. L'inoculation étant réalisée sur une feuille (plantes au stade quatre feuilles) et l'extrait appliqué sur toutes les feuilles une demi-heure plus tard, on a constaté que toutes les plantes ayant reçu l'extrait d'Huître manifestaient leurs premiers symptômes en même temps que les témoins inoculés non traités, tandis que celles ayant reçu l'extrait de Moule les extériorisaient avec un retard de quatre jours en moyenne.

Nous avons vu plus haut que les facteurs d'inhibition de l'Huître pouvaient migrer dans l'épaisseur de la feuille, d'un épiderme à l'autre. Nous avons, en outre, mis en évidence une migration latérale en traitant les demi-feuilles du *Xanthi nc* sur leur seule moitié distale. L'inoculation étant réalisée 2 h plus tard, la moitié proximale située du même côté de la nervure présentait une inhibition de 40 à 50 % par rapport à la région homologue de la moitié témoin.

Les expériences de diffusion réalisées avec l'extrait de Moule sont encore incomplètes.

On pouvait se demander si des facteurs d'inhibition existaient également chez des Bivalves d'eau douce. C'est pourquoi nous avons éprouvé l'*Anodonta anatina*. L'extrait non dilué était appliqué sur les feuilles du Tabac *Xanthi nc* 2 h avant l'inoculation. L'inhibition n'était pas totale, comme dans le cas de l'Huître et de la Moule, mais atteignait néanmoins une valeur voisine de 75 %. En outre, la comparaison des moitiés témoins des feuilles ayant reçu l'extrait d'anodonte avec celles de feuilles ayant reçu de l'eau mettait en évidence une diffusion du principe inhibiteur à travers la nervure médiane (inhibition de 42 % sur les moitiés témoins des feuilles traitées).

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) On ne conservait généralement, pour les inoculer, que trois feuilles sur chaque plante d'un essai.

(2) Il n'y a pas d'action phytotoxique grave quand l'application de l'extrait précède l'inoculation.

(*Laboratoire de Botanique,*
École nationale d'Agriculture, Montpellier.)

IMMUNOLOGIE. — *Concentration et propriétés des anticorps anti-acide ribonucléique*. Note (*) de MM. **Émanoil Barbu** et **Jacques Panijel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il est possible de concentrer et de purifier les anticorps anti-ARN présents dans un sérum anti-ribosomes. Cette purification améliore les conditions de précipitation de l'ARN. Ces anticorps précipitent également certains polyribonucléotides synthétiques.

Nous avons montré antérieurement ([1]), ([2]) que les sérums anti-ribosomes bactériens précipitent non seulement les ribosomes ayant servi à l'immunisation, mais aussi les ribosomes de toutes autres origines. Certains de ces antisérums précipitent même l'acide ribonucléique (ARN) purifié ([3]).

Nous décrivons ici une méthode permettant de concentrer les anticorps anti-ARN, même à partir de sérums anti-ribosomes incapables de précipiter spontanément l'ARN libre. Cette méthode repose sur notre hypothèse selon laquelle l'ARN représente l'antigène fondamental commun aux ribosomes de toutes origines; selon cette conception l'ARN serait même, sinon le seul, du moins le principal antigène commun entre, d'une part les ribosomes homologues ayant servi à la préparation d'un immusérum donné et, d'autre part, les ribosomes hétérologues dits « lointains », avec lesquels ne réagit qu'un pourcentage faible des anticorps précipitant présents dans le sérum ([4]). Par conséquent, les ribosomes hétérologues « lointains » doivent surtout entraîner dans le précipité spécifique les anticorps anti-ARN qui, ainsi concentrés, sont ensuite purifiés.

La méthode de préparation utilisée est illustrée par l'expérience suivante :

A. A 120 ml de sérum de chèvre antiribosomes de *E. coli* K_{12} 3 000, on ajoute 12 mg de ribosomes de *Fusiformis fusiformis*. Après 16 h de séjour à 4°C, on recueille le précipité qui, après lavage, contient 45 mg de protéines et 7 mg d'ARN. Ce précipité est redispersé dans 10 ml de tampon A [NaCl 0,14 M — tri (hydroxyméthyl) aminométhane (Tris) 0,005 M, pH 7,5]; un séjour de 24 h à 37° permet alors à la RNase ribosomiale latente d'hydrolyser l'ARN des ribosomes précipités; ceci entraîne la dissociation des ribosomes eux-mêmes et, par suite, celle du précipité spécifique. Les protéines insolubles des ribosomes et éventuellement, les anticorps qui leur seraient liés, restent sous forme de précipité, tandis que les produits d'hydrolyse de l'ARN et les autres anticorps passent en solution; après centrifugation, on retrouve ainsi dans le surnageant 80 %, et parfois davantage, des protéines mises en œuvre. Les globulines anticorps sont ensuite précipitées par le sulfate d'ammonium à 33 % de saturation, puis remises en suspension dans le tampon A. Après dialyse contre la même solution, on retrouve dans le surnageant 34,5 mg d'anticorps.

B. La suspension d'anticorps est mise à réagir avec 500 μg d'ARN. Celui-ci a été préparé à partir de cellules d'ascite d'Ehrlich et hautement purifié par six traitements successifs au phénol, puis reprécipité en NaCl M.

La réaction anticorps-ARN permet d'obtenir un précipité spécifique contenant 4,5 mg de protéines et 175 μg d'ARN. Les pourcentages de protéines et d'ARN précipités sont respectivement 13 et 35 %. Le rapport anticorps/antigène est égal à 26.

Le tableau ci-dessous montre les résultats obtenus avec d'autres préparations concentrées dans des conditions analogues :

Origine et mode de précipitation des γ-globulines.	μg de γ-globulines dans le mélange.	μg de ARN dans le mélange.	% de γ-globulines dans le précipité.	% de ARN précipité.	$\frac{\text{Anticorps}}{\text{Antigène}}$.
Sérum de chèvre anti-ribosomes de *E. coli* K_{12} 3 000 précipité à l'aide de ribosomes de Str. A_{23}	1 400	25	12	24	28
	1 400	50	17	14	34
	1 400	100	26	12	30
Sérum de chèvre anti-ribosomes de *E. coli* K_{12} 3 000 précipité à l'aide de ribosomes de *Fusiformis fusiformis*.	420	65	24	9	17
	840	65	20	15	17
Sérum de lapin anti-ribosomes de *Proteus vulgaris* précipité à l'aide de ribosomes de Str. A_{23}	1 500	40	20	85	9
	1 500	120	32	46	9
	1 500	240	22	18	8

C. La purification des anticorps anti-ARN est effectuée de la façon suivante : le précipité spécifique (anticorps + ARN) obtenu en B est remis en suspension dans le tampon A et traité par la RNase (5 μg/ml) pendant 24 h à 37°C. Les anticorps qui passent alors en solutions sont précipités à deux reprises successives par le sulfate d'ammonium à 33 % de saturation (ce qui élimine les dernières traces de RNase), puis remis en solution et dialysés contre le tampon A. Cette préparation, contenant 3,5 mg d'anticorps, donne, avec 150 μg d'ARN d'ascite, un précipité spécifique qui est traité une seconde fois comme ci-dessus. En fin de compte, on obtient ainsi 2,35 mg d'anticorps purifiés.

Si ce rendement final est relativement faible, le pouvoir précipitant de ces anticorps est pourtant notablement amélioré : en effet, avec 1 mg d'anticorps et 50 μg d'ARN d'ascite mis à réagir dans le tampon A additionné de $MgSO_4$, 0,01 M ([6]), on obtient un précipité contenant 318 μg de protéines et 35 μg d'ARN, soit respectivement, 32 et 70 % des quantités mises en œuvre. Le rapport anticorps/antigène est égal à 9.

L'étude de la nature et des propriétés des anticorps anti-ARN permet d'ores et déjà de préciser un certain nombre de points :

1° Les anticorps anti-ARN sont bien des γ-globulines. En effet, l'une de nos préparations (sérum de lapin 92 anti-ribosomes de *E. coli* K_{12} 3 000, précipité par des ribosomes d'*Alcaligenes fæcalis*) n'a donné, en immunoélectrophorèse, qu'une seule bande de précipitation avec un sérum de bouc

« anti-sérum total de lapin »; cette bande correspond à la position des γ-globulines d'un sérum total de lapin. Sur la même immunoélectrophorèse, les ribosomes donnent également avec notre préparation concentrée une bande symétrique de celle obtenue à l'aide du sérum anti-lapin.

2° Nous avons montré que les anticorps anti-ARN ne précipitent plus l'ARN après traitement par la RNase ([3]). Par contre, ces anticorps, susceptibles de précipiter les ARN polymérisés de diverses provenances, précipitent aussi bien les polynucléotides synthétiques ([7]). Ceci est vrai d'ailleurs, non seulement d'antisérums assez forts pour précipiter spontanément l'ARN, mais aussi de nos anticorps concentrés et purifiés. Ainsi avec le sérum 55 de lapin anti-ribosomes de *E. coli* B, qui précipite spontanément l'ARN, nous avons précipité de 40 à 70 % d'un acide polyadénylique.

De même, avec les anticorps purifiés à partir d'un sérum de chèvre anti-ribosomes de *E. coli* K_{12} 3 000 (précipité par des ribosomes de Streptocoque A_9), nous avons précipité jusqu'à 46 % du même acide polyadénylique.

3° Il n'a pas été possible, au moins dans les limites de concentration entre lesquelles nous avons travaillé, de retrouver dans le précipité spécifique, soit la totalité de l'antigène, soit la totalité de l'anticorps. Cela est peut-être dû à la présence de complexes solubles ou à un effet inhibiteur de l'ARN analogue à celui mis en évidence dans la précipitation des ribosomes hétérologues ([3]).

L'ensemble de ces résultats confirme donc l'existence d'anticorps anti-ARN. Mais on peut se demander si l'ARN représente, à lui seul, le motif antigénique global, ou s'il ne constitue qu'une partie seulement d'un motif antigénique plus complexe : certaines de nos expériences actuelles semblent donner quelque crédit à cette dernière hypothèse.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) E. Barbu, J. Panijel, Ph. Cayeux et R. Wahl, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 338.

(2) J. Panijel et E. Barbu, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 232.

(3) E. Barbu et J. Panijel, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1382.

(4) E. Barbu, J. Panijel et G. Quash, *Ann. Inst. Pasteur* 100-1961, p. 725.

(5) W. Mœller et H. Bödtker, *Fed. Proc.*, 20, 1961, p. 357.

(6) D'après Mœller et Bödtker ([5]) la dégradation de l'ARN par les γ-globulines, signalée par Brown, Ellem et Colter, serait inhibée par le magnésium.

(7) Ceux-ci nous ont été fournis par Mme Grunberg-Manago.

(Institut Pasteur, Paris.)

IMMUNOCHIMIE. — *Relations immunologiques des protéines toxiques extraites de trois souches de* Bacillus thuringiensis. Note (*) de M[lles] **Huguette de Barjac** et **Marguerite Lecadet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En préparant des sérums contre les protéines toxiques de trois souches de *Bacillus thuringiensis* on obtient un système antigène-anticorps commun aux trois souches et un système antigène-anticorps commun seulement aux souches Berliner et *Subtoxicus*. Il y a donc une grande parenté antigénique entre ces protéines toxiques.

Bacillus thuringiensis est une bactérie pathogène pour les larves de lépidoptères. Il forme au cours de la sporulation une toxine figurée, protéique. Nous avons étudié les propriétés immunologiques de cette toxine figurée et des protéines solubles qu'on peut en extraire par dissolution alcaline. Nous avons utilisé trois souches types : *Bacillus thuringiensis* var. Anduze, *Bacillus thuringiensis* var. *thuringiensis* Berliner, et *Bacillus entomocidus* var. *subtoxicus*. Pendant le cours de ce travail, une Note a été publiée par J. Krywienczyk et T. A. Angus (1) sur le même problème, mais avec un autre groupement de souches. Les résultats de ces auteurs et les nôtres se complètent.

Les préparations pures de cristaux sont obtenues, à partir de mélanges spores-cristaux, par émulsion en tétrabromoéthane et séparation de la phase aqueuse. Les protéines sont préparées, en poudre, à partir des mélanges de spores et cristaux, par dissolution alcaline suivant la technique de Angus (2). On obtient les sérums anticristaux par injection intraveineuse au lapin, deux fois par semaine, pendant trois semaines, d'une suspension contenant de 1 à 1,8 mg de protéine. Les sérums antiprotéines sont préparés par injection intraveineuse au lapin, deux fois par semaine, pendant trois semaines, d'une quantité croissante de protéine : 0,5, 1, 1, 2, 2 et 4 mg. Les saignées sont effectuées sept jours après la dernière injection.

Les réactions de précipitation entre protéines antigènes et sérums anticristaux ou antiprotéines sont réalisées d'abord en boîtes de gélose à pH 7, suivant la technique de O. Ouchterlony (3) modifiée par W. Mansi (4). On les obtient également après déplacement des protéines par électrophorèse, suivant la technique de P. Grabar et C. A. Williams (5). Les électrophorèses sont faites en tampon véronal, à pH 7,4, 8,2 ou 9,5 sous une tension de 5 V/cm pendant 4 h 30 mn. Chaque expérience est faite en double : l'une des plaques, destinée à témoigner du déplacement des protéines, est colorée par le noir bleu naphtol; l'autre, destinée à l'immunoélectrophorèse, reçoit les sérums appropriés.

Par la technique d'Ouchterlony les protéines de chacune des trois souches sont éprouvées contre tous les sérums obtenus, homologues et hétérologues. Il apparaît, dans tous les cas, une ou plusieurs lignes. On peut résumer les

résultats obtenus par le tableau ci-dessous, où le nombre de croix correspond au minimum du nombre de lignes discernables.

Sérums.		Protéines-antigènes. Anduze.	Berliner.	*Subtoxicus*.
Anticristaux	Anduze	+	++	++
»	Berliner	+	++	++
»	*Subtoxicus*	+	++	++
Antiprotéine	Anduze	+	+	+
»	Berliner	+	+++	++
»	*Subtoxicus*	+	++	++

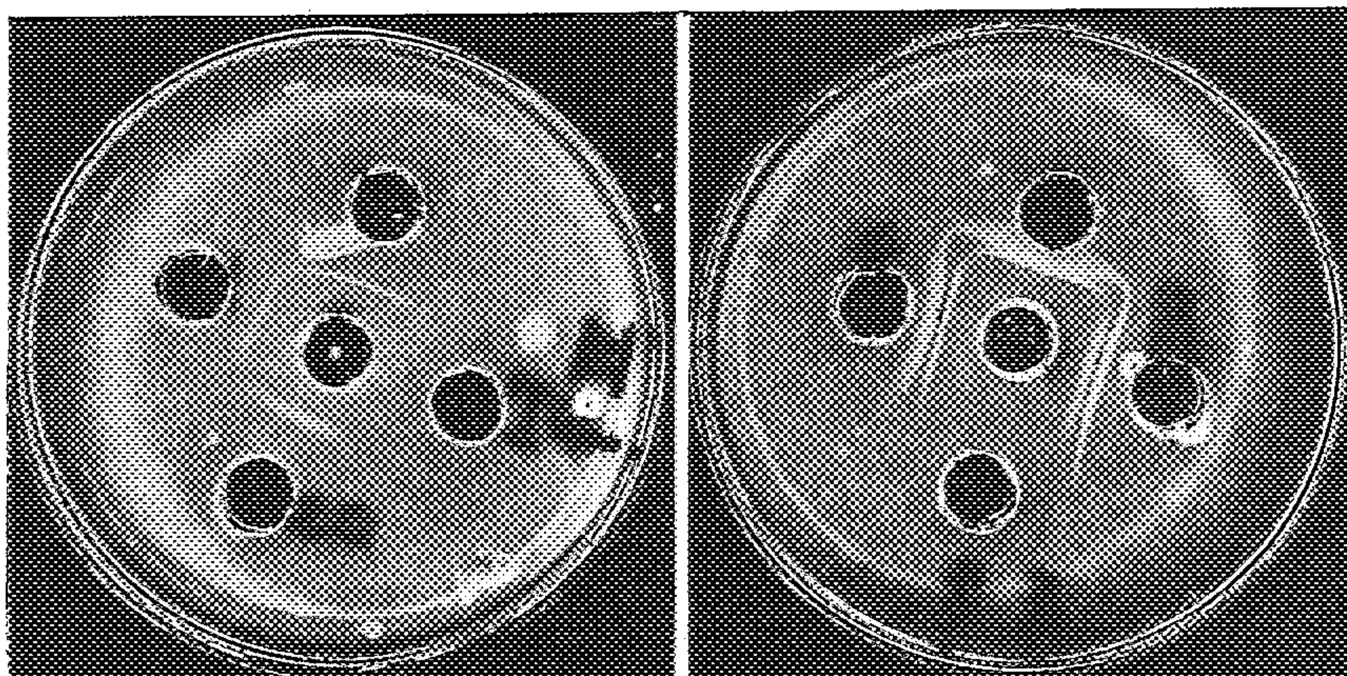


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Protéine Anduze au centre, contre sérum anticristaux Anduze en haut, sérum témoin négatif à droite, sérum antiprotéine *Subtoxicus* en bas, sérum antiprotéine Berliner à gauche.

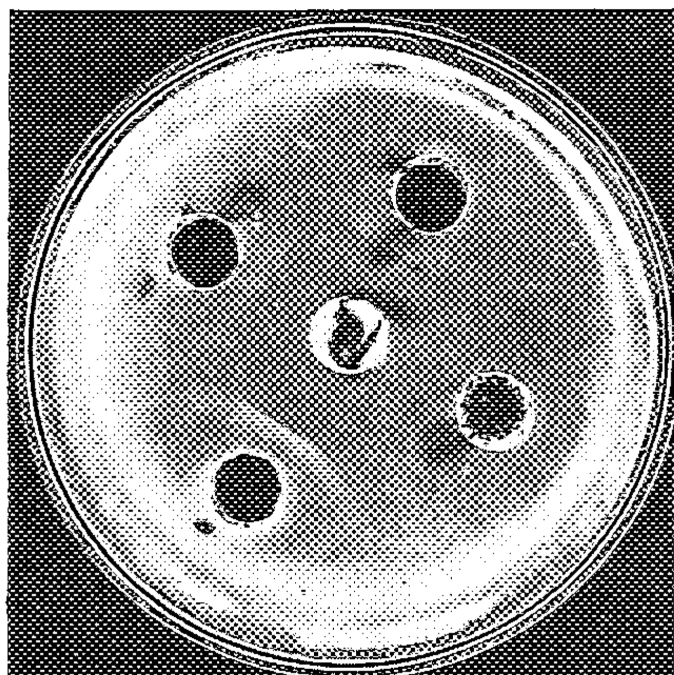
Fig. 2. — Protéine Berliner au centre, contre sérum antiprotéine Berliner en haut, sérum antiprotéine *Subtoxicus* à droite, sérum témoin en bas, sérum anticristaux Anduze à gauche.

On peut voir sur les figures 1 et 2, données à titre d'exemples, qu'il existe un système antigène-anticorps commun à la souche Anduze et aux deux autres souches, un autre système commun aux souches Berliner et *Subtoxicus*. Enfin, dans la réaction homologue Berliner-sérum antiprotéine Berliner existe une ligne supplémentaire.

Il est curieux de noter que, alors que la protéine extraite de la toxine figurée de la souche Anduze donne un sérum contenant seulement l'anticorps contre l'antigène commun aux trois souches, les cristaux de cette souche Anduze semblent donner un sérum qui contient également l'anticorps correspondant à l'antigène commun aux souches Berliner et *Subtoxicus*. Les absorptions confirment ces résultats (*fig.* 3).

Les protéines extraites des souches Anduze, Berliner, *Subtoxicus* se déplacent par électrophorèse vers le pôle positif, mais alors qu'à pH 8,2, la

protéine Anduze donne un seul maximum, de déplacement voisin de 6,5 cm, les protéines Berliner et *Subtoxicus* donnent deux bandes très différentes quantitativement, la plus importante ayant un déplacement de 6 à 6,8 cm, la plus faible de 4,5 à 4,7 cm. Cependant, dans ces derniers cas, malgré les



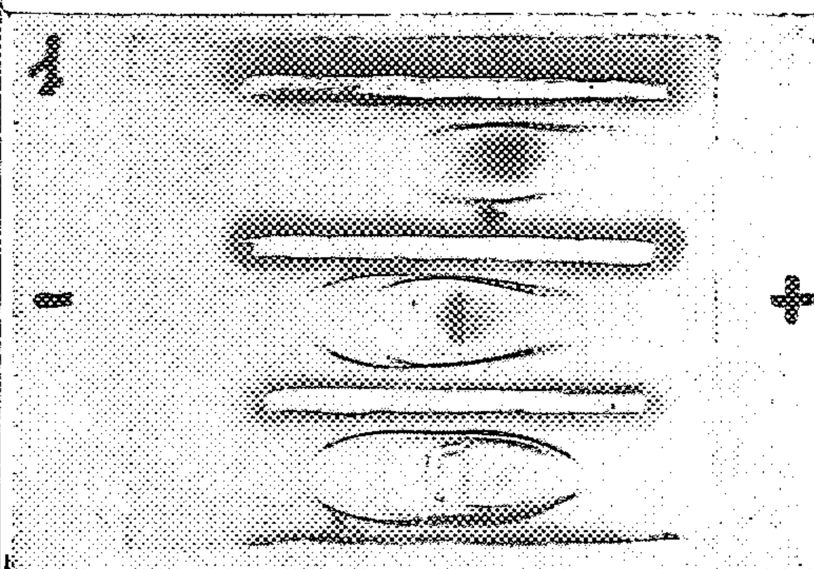


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Protéine Berliner au centre, contre sérum anti-Berliner absorbé complètement par la protéine Anduze en bas, à gauche, et contre sérum anti-*Subtoxicus* absorbé par la protéine Berliner, partiellement ou complètement, dans les trois autres réservoirs.

Fig. 4. — Immunoélectrophorèse à pH 8,2. *De haut en bas :* sérum antiprotéine *Subtoxicus*, protéine Anduze, sérum anticristaux Anduze, protéine *Subtoxicus*, sérum antiprotéine *Subtoxicus*, protéine Berliner, sérum antiprotéine Berliner.

déplacements différents on obtient une ligne de précipité anticorps-antigènes continue d'un maximum à l'autre (*fig.* 4). On note par ailleurs une seule ligne avec la protéine Anduze, deux lignes communes avec les protéines Berliner et *Subtoxicus* et, plus faible, une ligne supplémentaire limitée à la masse de protéine la plus importante dans les réactions homologues : protéine Berliner-sérum antiprotéine Berliner, protéine *Subtoxicus*-sérum antiprotéine *Subtoxicus*.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) J. Krywienczyk et T. A. Angus, *J. Insect Pathology*, 2, 1960, p. 411-417.
(2) T. A. Angus, *Canad. J. Microbiology*, 2, 1956, p. 416-426.
(3) O. Ouchterlony, *Ark. For. Kemi Mineralogi Och. Geologi.*, 26, 1949, B, p. 1-9.
(4) W. Mansi, *J. Comp. Path.*, 67, 1957, p. 297-303.
(5) P. Grabar et C. A. Williams, *Bioch. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 50 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AVRIL 1961.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Contribution à l'étude de l'action des champs électromagnétiques sur les corrélations angulaires des rayonnements nucléaires*, par PIERRE LEHMANN. Thèse. Rapport C. E. A. nº 1533. Gif-sur-Yvette, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Encyclopédie du froid. *Le lait et le froid. Les produits laitiers (laits, crèmes, beurres, fromages, crèmes glacées) et leur traitement frigorifique*, par JEAN JACQUET et ROGER THEVENOT. Paris, J.-B. Baillière et fils, 1961; 1 vol. 24 cm (présenté par M. Clément Bressou).

Vision des couleurs, par YVES LE GRAND. Série A, nº 267. Paris, Palais de la Découverte, 1960; 1 fasc. 18 cm.

Lettres de Théodore Schwann, 1810-1882, éditées et annotées par MARCEL FLORKIN. Liège, Société royale des Sciences, 1961; 1 vol. 25 cm.

Congrès géologique international. Commission de Stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Vol. III : *Asie* (sous la direction de LOUIS DUBERTRET). Fasc. 7 *b* : *British Bornéo.* Deuxième édition sous la direction de F. H. FITCH. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1960; 1 vol. 21 cm.

The Ciba foundation for the promotion of international co-operation in medical and chemical research. Report for 1960. London, J. and A. Churchill, 1961; 1 fasc. 21,5 cm.

Société des Naturalistes de Moscou. *Izbrannye raboty po Darvinizmou* (Choix de travaux sur le Darvinisme), par ILYA I. METCHNIKOV. Moscou, 1958; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Université de Moscou. *Filosofskie voprosy estestvoznanija* (Questions philosophiques d'Histoire naturelle). I. *Filosofsko-teoretitcheskie voprosy Mitchourinskogo outchenija* (Questions théoriques sur l'enseignement de Mitchourine), 1958; II. *Nekotorye filosofsko-teoretitcheskie voprosy fiziki, matematiki i khimiki* (Quelques questions théoriques de Physique, Mathématique et Chimie), 1959; III. *Geologo-geographitcheskie nauki* (Sciences geologico-géographiques), 1960; 3 vol. 23 cm (en langue russe).

Obchtchaja geologija (Géologie générale), par GEORGII PETROVITCH GORCHKOV et ALEKSANDRA FEDOROVNA IAKOUCHOVA. Moscou, 1957; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Istoritcheskaja geologija (Géologie historique), par GEORGII PAVLOVITCH LEONOV. Moscou, 1956; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Strukturnaja geologija (Géologie structurale), par GLEB DMITRIEVITCH AJGIREI. Moscou, 1956; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Injenernaja geologija (Géologie appliquée), par IVAN VASIL' EVITCH POPOV. Moscou, 1959; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Geologitcheskie osnovy poiskov i razvedok roudnykh mestorojdenii (Principes géologiques de recherches et fouilles de gisements miniers), par VLADIMIR IVANOVITCH SMIRNOV. Moscou, 1957; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Ouslovija nakoplenija ouglenosnykh formatsii S. S. S. R. (Conditions de sédimentation des formations carbonifères en U. R. S. S.), par GRIGORII FEDOROVITCH KRACHENINNIKOV. Moscou, 1957; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Geologorazvedotchnoe delo (Le problème de la recherche géologique), par PETR NIKALAEVITCH MARKOV. Moscou, 1956; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Mikroelementy v potchvakh sovetskogo Soiuoza (Microéléments dans le sol de l'Union soviétique), par V. A. KOVDA, I. V. IAKOUCHEVSKAJA et A. N. TIOURIOU KANOV. Moscou, 1959; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Proiskhojdenie i evolioutsija potchv Takyrov (Origine et évolution des sols Takyr), par NIKOLAI NIKANOROVITCH BOLYCHEV. Moscou, 1955; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Royaume du Maroc. Ministère de l'Économie nationale. Sous-Secrétariat d'État à la Production industrielle et aux mines. Service de la Carte géologique. Feuille *Ouarzazate*, au 1/500 000e; 1 planche 81 × 75 cm.

Sur les possibilités d'emploi de l'acide borique et des borates pour la protection des bois, par CLÉMENT JACQUIOT, Mmes M. BREUZARD et J. GUILLEMAIN, Mlle D. LAPETITE. Extrait de la *Revue de Pathologie végétale et d'Entomologie agricole de France*, t. XXXIX, n° 4, 1960; 1 fasc. 25 cm.

Note préliminaire sur une maladie du bois de hêtre dans l'Est de la France, par CLÉMENT JACQUIOT. Extrait de la *Revue forestière française*, n° 3, 1961; 1 fasc. 24 cm.

République libanaise. Ministère des Travaux publics. Carte géologique au 50 000e. *Feuille de Hamidiyé*, dressée par RENÉ WETZEL. Présentation par LOUIS DUBERTRET. *Feuille de Jbail*, dressée par LOUIS DUBERTRET. Notice explicative par le même. *Feuille de Rachaya*, dressée par LOUIS DUBERTRET. Notice explicative par LOUIS DUBERTRET avec le concours de M. LYS, G. RENOUARD et H. MINASSIAN. *Feuille Hermon* (*Rachaya sud*), dressée par LOUIS DUBERTRET. Notice explicative par le même. *Feuille de Batroun*, dressée par LOUIS DUBERTRET et RENÉ WETZEL. Notice explicative par les mêmes. Beyrouth, 1960; 5 fasc. 20,5 cm (présentées par M. Pierre Pruvost).

Ciba Foundation Study Group n° 7. *Virus Meningo-Encephalitis* in honour of Prof. K. TODOROVIC, by G. E. W. WOLSTENHOLME and MARGARET P. CAMERON. London, J. and A. Churchill Ltd., 1961; 1 vol. 19 cm.

Archives des Sciences éditées par la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève. Volume 13. Fascicule spécial. 9e *Colloque Ampère*, Pise, 12-16 septembre 1960. Genève, Librairie Payot, 1960; 1 vol. 23 cm.

Atoms for industry world survey. A publication of the Atomic industrial forum. New York, 1961; 1 fasc. 28 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 24 MAI 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

M. le **Président** informe l'Académie que la prochaine séance annuelle des Prix aura lieu le samedi 9 décembre 1961.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue le 21 mai, à Aix-en-Provence, de M. **François Albert-Buisson**, de l'Académie française et de l'Académie des sciences morales et politiques, Chancelier de l'Institut. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

— de la 4e **International conference on medical electronics** et de la 14e **Annual Conference on electrical techniques in medicine and biology** qui se tiendront à New York, du 16 au 21 juillet 1961;

— d'un **Symposium international**, organisé par l'Union internationale de mécanique théorique et appliquée, à Kiev, Ukraine, du 27 septembre au 3 octobre 1961;

— de la 2e **Konferenz für industrielle Energiewirtschaft**, qui se tiendra à Budapest, du 16 au 21 octobre 1961;

— d'un **Symposium sur la corrosion dans l'industrie nucléaire**, organisé par la Société de chimie industrielle, à Paris, les 19 et 20 octobre 1961;

— de la 19e **Annual Pittsburgh diffraction conference**, qui doit se tenir au « Mellon Institute », du 1er au 3 novembre 1961.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Selman A. Waksman** adresse en hommage à l'Académie le volume II : *Classification, identification and descriptions of genera and species* de son Ouvrage intitulé : *The Actinomycetes*.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° United State atomic energy commission. 1960. *Nuclear data tables*, parties I et II.

2° *Climatic tables for the world*, by J. PAPADAKIS.

3° *Beryllium in Tanganyika granitic rocks*, by B. J. RUSHTON.

4° Humboldt-Universität (Berlin). 250 *Jahre Charité*, 1710-1960.

5° Friedrich-Schiller-Universität. *Ienaer Reden und Schriften*, Heft 1, 1960.

6° *Zeszyty naukowe Uniwersytetu Mikolaja Kopernika w Toruniu*; nos 1-4, 6, 7.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les types embryonomiques irréguliers en embryogénie. Exemples chez les Dicotylédones.* Note (*) de M. **René Souèges.**

Il y a des degrés dans les irrégularités. Elles peuvent apparaître, à partir de l'œuf, à toutes les étapes du développement. Par celles qui se produisent dans les formes à 2, 4, 6 et 8 cellules, on peut établir, dans les deux grandes divisions déjà définies, des subdivisions qui donnent une idée plus précise de la grande complexité des problèmes que pose l'embryogénie.

La quatrième catégorie des types embryonomiques est celle des Types irréguliers [1]. Les recherches de ces dernières années ont démontré qu'il y avait des *degrés dans l'irrégularité.* Cela nous permet aujourd'hui d'aborder le sujet avec plus de compréhension, d'avancer des explications, et, à l'aide des nouveaux détails ou des précisions acquises, de saisir les rapports, avec les types réguliers, de ces formes dysharmoniques si difficiles à définir et à interpréter.

Les deux grandes divisions que j'ai déjà établies, à leur sujet, en 1939, demeurent les mêmes. Les types irréguliers comportent, d'une part, des formes embryonnaires qui se développent selon des règles réelles, mais variables avec les individus considérés, d'autre part, des formes chez lesquelles il n'est pas possible de définir la moindre régularité.

A. *Dans le premier cas*, les formes prises isolément apparaissent régulièrement construites, leurs blastomères se disposant en étages bien distincts et pouvant être facilement dénombrés. Mais si l'on examine des formes de même âge fournies par des individus différents d'une même espèce, on ne retrouve pas dans les unes les lois qui président à la construction des autres. Si l'on considère encore des formes d'âges différents, on remarque que toutes ne se rattachent pas régulièrement les unes aux autres, qu'elles ne peuvent trouver place dans une série continue allant des plus simples aux plus avancées dans leur développement.

Les origines de ces divergences on les retrouvera à toutes les étapes. On se contentera de mettre ici en lumière celles qui se rapportent aux quatre premières générations cellulaires, plus spécialement à la construction des formes à 2, 4, 6 et 8 cellules.

1° Irrégularités a partir de l'œuf, c'est-à-dire dans la construction du proembryon bicellulaire.

Le zygote des Angiospermes est un système bipolarisé et, selon la règle générale, la première paroi de segmentation est, dans son intérieur, normale à l'axe de polarité, transversale, donnant deux cellules superposées *ca*

et *cb*. Or, parfois, cette paroi prend une direction verticale ou plus ou moins oblique séparant deux blastomères juxtaposés; c'est le cas des espèces que D. A. Johansen a groupées sous le titre de « Piperad Type ».

a. La cloison est nettement verticale, comme cela se produit chez les Loranthacées. Le premier, M. Treub ([1]), en 1882-1883, a remarqué que, chez les *Loranthus sphærocarpus* et *L. pentandrus*, après une première division longitudinale, se produisent des divisions transversales amenant la formation de 4 à 8 étages bicellulaires; seules les deux cellules de l'étage supérieur produisent l'embryon proprement dit; à leur sujet on ne possède pas d'autres précisions; les autres engendrent le suspenseur. D'autres observations ont été publiées relatives à la même famille, mais elles n'ont pas apporté de nouveaux éclaircissements. Tel est le cas par exemple des études de B. M. Johri, J. S. Agraval et Sudha Garg, en 1957, sur l'*Helicanthes elastica*, de R. Narayana, en 1958, sur le *Lysiana exocarpi* et le *Nyutsia floribunda*, de S. M. Dixit, en 1958, sur les *Amyema* Van Tiegh. et sur le *Lepeostereges gemmiflorus* ([2]).

b. La cloison est oblique, plus ou moins rapprochée de la verticale; c'est ce qui se produit par exemple chez les *Scabiosa* (*S. Succisa*, 1937, et *S. columbaria*, 1957) ([3]). Les deux cellules séparées, *a* et *b*, sont juxtaposées, mais hétérodynames; l'une englobe le pôle supérieur, germinatif, l'autre le pôle inférieur, végétatif. Les divisions suivantes sont normales à la précédente, d'où la formation d'une tétrade en A_1, différant de la tétrade des formes régulières par le mode d'origine des blastomères : ceux-ci, *c* et *d*, sont originaires de *a* et, *e* et *f*, issus de *b*; *c* et *e*, engendrent la partie cotylée; *d* et *f*, la partie hypocotylée; *f* produit, en outre, le primordium de la coiffe et le suspenseur.

2° Irrégularités a partir de la tétrade.

Au proembryon bicellulaire régulier à deux éléments superposés, *ca* et *cb*, succèdent diverses sortes de tétrades. Au sujet des Proarchétypes, il a déjà été question de quelques espèces appartenant aux genres *Daphne*, *Tilia*, *Valerianella*, *Lamium*, *Galeopsis*, *Bryonia*, *Sicyos*, chez lesquelles se rencontrent une tétrade en A_1 ou, à la fois, une tétrade en A_1 et en A_2, et d'autres espèces des genres *Rhamnus*, *Adoxa*, offrant à la fois une tétrade en B_1 et en B_2. Chez le *Ruta graveolens* L. se rencontrent, surtout une tétrade en A_2, mais aussi une tétrade en B_2, et même, C_2. Chez l'*Hypericum perforatum* L. on observe les tétrades secondes en A_2 et C_2. A ces premiers exemples d'irrégularités on peut en ajouter d'autres, empruntés aux trois familles des Polémoniacées, Solanacées et Caprifoliacées, où s'observent, toujours, dans une même espèce, des tétrades filamenteuses en A_2, B_2 ou C_2.

a. *Polémoniacées*. — Chez le *Gilia tricolor* Benth. (1942) ([3]), la tétrade est, en général, en A_2, les deux cellules supérieures juxtaposées donnant quatre quadrants disposés en tétraèdre, celui du sommet se comportant comme cellule épiphysaire, mais parfois d'autres tétrades apparaissent, en C_2, qui offrent deux cellules superposées, *cc* et *cd*, filles de la cellule

apicale *ca; cc*, au sommet, fonctionne comme cellule épiphysaire. Celle-ci est donc ici homologue d'une mère de quadrant et marque dans la différenciation l'avance d'une période de divisions. Les phénomènes sont tout à fait comparables chez le *Polemonium pauciflorum* Wats. (1945) [3].

b. Solanacées. — Chez le *Datura Stramonium* L. (1922) [3], la tétrade en C_2 se rencontre dans la quasi-totalité des cas; très rarement il apparaît une tétrade en A_2. Après la tétrade, les parois de segmentation se succèdent de manière fort variable et très irrégulière. Cependant, au cours de la période proembryonnaire, on peut aisément reconnaître les formes qui dérivent de la tétrade en C_2, incontestablement les plus nombreuses, et celles qui se rattachent à la tétrade en A_2, celles-ci offrant, à partir du sommet, une longue paroi verticale séparant les deux étages, *l* et *l'*, du proembryon. Il en est ainsi, par exemple, dans les figures 81, p. 357 (*Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922), 96, p. 359, 101, 107, 113 surtout, p. 360, 118 à 121, p. 362); dans ces dernières figures, une certaine régularité permet même de se rendre compte des processus de séparation des initiales de l'écorce radiculaire, analogues à ceux qui s'observent chez les *Nicotiana*. Chez le *Capsicum annum* L. (d'après P. Crété, 1961) [4], il se constitue trois sortes de tétrade, en C_2 en B_2, la plus fréquente en A_2. La construction de toutes les formes proembryonnaires qui suivent peut aisément être interprétée en partant de l'une ou l'autre de ces trois tétrades.

c. Caprifoliacées. — Chez le *Symphoricarpos occidentalis* Hook. (1948) se constitue une tétrade en C_2 dont le blastomère terminal, *cc*, produit quatre éléments groupés en tétraèdre et ayant valeur d'octants supérieurs; la cellule épiphysaire qui s'individualise de la sorte au sommet est ainsi homologue d'un octant. D'autre part, il apparaît des tétrades en B_2, parfois en B_1, chez lesquelles, aux dépens de *ca* se séparent quatre éléments disposés en tétraèdre et ayant valeur de quadrants; la cellule épiphysaire qui se différencie au sommet est ici homologue d'un quadrant et marque, par sa spécialisation, l'avance d'une génération cellulaire sur les cas de tétrade en C_2. On peut faire remarquer, en outre, que dans le cas des tétrades en C_2 et B_2, on observe, dans les destinées de l'étage *m*, les mêmes variations que celles qui se présentent chez les Polémoniacées.

Chez le *Sambucus nigra* L. (1959) [3], la majorité des formes se rapporte à une tétrade en C_2; en dérivent d'abord, un proembryon octocellulaire à cinq étages (trois bicellulaires, et, à la base deux monocellulaires), puis un proembryon dioctocellulaire (*fig.* 18), offrant, en *cc*, quatre éléments qui se groupent généralement en tétraèdre et dont l'un, au sommet, se comporte en cellule épiphysaire; celle-ci, comme chez le *Symphoricarpos* (1948) [3], est ainsi l'homologue d'un octant supérieur. Exceptionnellement, se constitue une tétrade en B_2; les formes qui en dérivent ont été considérées comme aberrantes; elles produisent, aux dépens de *ca*, quatre éléments en tétraèdre avec au sommet différenciation de l'un deux en une cellule épiphysaire qui est ainsi homologue d'un quadrant.

Chez le *Leycesteria formosa* Wall. (1953) ([4]), les formes les plus nombreuses se rattachent encore à une tétrade en C_2, avec, en *cc*, même disposition des quatre éléments engendrés et même différenciation d'une cellule épiphysaire qui a valeur d'un octant supérieur. Mais il se produit des variations fréquentes : en *ca*, la cloison peut être verticale ou oblique, d'où formation d'une tétrade en A_2 ou en B_2; dans l'octocellulaire, en outre, *cc*, peut se diviser verticalement ou bien horizontalement et, en *cd*, une cloison transversale fait apparaître, dans la région terminale une tétrade seconde en C_2, qui fait entrer le *Leycesteria*, dans le huitième groupe embryogénique.

3° Irrégularités a partir du proembryon hexacellulaire.

On peut en citer trois exemples, deux empruntés à des espèces appartenant à la première période du système embryogénique, le troisième à la deuxième période.

a. Chez le *Solanum Dulcamara* L. (1922) ([3]), la tétrade est toujours en C_2, mais, à la génération suivante, les deux cellules inférieures, *m* et *ci*, demeurant indivises, apparaissent, par segmentation longitudinale ou bien transversale des deux cellules supérieures *cc* et *cd* (ou *l* et *l'*) *deux* sortes de proembryons hexacellulaires, l'une à quatre étages comportant deux éléments juxtaposés en *cc* et *cd*, l'autre à six étages monocellulaires. Après les hexacellulaires, commence une grande diversité dans la construction des formes. Ainsi, par bipartition des quatre éléments de la tétrade, il se constitue trois sortes de proembryons octocellulaires. L'un à six étages avec deux dyades superposées dérivées de *ca* et quatre éléments, également superposés, produits deux par *m* et deux par *ci;* le deuxième à sept étages avec deux cellules juxtaposées en *cc* et deux cellules superposées en *cd;* enfin un troisième à huit étages monocellulaires, *cc* et *cd* s'étant divisées transversalement.

b. Deux sortes de proembryons hexacellulaires ont été encore observés chez le *Linum catharticum* L. (1924) ([3]), l'un à quatre étages avec deux dyades au sommet, dérivées de *cc* et de *cd*, l'autre à cinq étages, dans lequel *cc* s'est divisée verticalement et *cd* transversalement, *m* et *ci* demeurant indivises. A ces deux sortes d'hexacellulaires succèdent trois sortes d'octocellulaires l'une à cinq, la deuxième à six, la troisième à sept étages, *m* se segmentant longitudinalement dans quelques formes hexacellulaires à quatre étages, transversalement, pour engendrer $d + f$, dans tous les autres cas.

c. Chez le *Chelidonium majus* L. (1937) ([3]) on a rencontré huit sortes de proembryons hexacellulaires. En considérant tout d'abord et uniquement les groupements cellulaires produits par la cellule apicale *ca*, on trouve quatre types de formes quadricellulaires ou tétrades *secondes*, en A_1, en A_2, en C_1 et en C_2. Si l'on considère ensuite que la cellule basale, *cb*, peut se cloisonner horizontalement ou bien longitudinalement, on est amené à multiplier par 2 le nombre des dispositions obtenu par les tétrades secondes.

Toutes les formes, fort variables, qui se rencontrent aux stades ultérieurs trouvent une explication de leur construction dans les huit dispositions que peuvent prendre les proembryons hexacellulaires.

4° IRRÉGULARITÉS A PARTIR DU PROEMBRYON OCTOCELLULAIRE.

On peut fournir quatre exemples de ces irrégularités. Dans tous les cas, sauf de très rares exceptions, le proembryon bicellulaire, la tétrade (en C_2), et l'hexacellulaire (à six étages monocellulaires) sont semblables.

a. Chez les *Amarantus* (*A. retroflexus* L., *A. caudatus* L.) (1937) [3], le proembryon octocellulaire se présente sous quatre aspects différents, ses éléments pouvant se répartir en cinq étages avec trois dyades terminales, en six étages avec deux dyades à la partie supérieure, en sept étages avec une dyade seulement au sommet, enfin en huit étages monocellulaires. Les quatre proembryons octocellulaires se placent au départ de quatre séries de formes qui s'enchaînent parfaitement dans une même série, mais offrent parfois des divergences très accusées d'une série à l'autre.

b. Chez l'*Echium vulgare* L. (1938) [3], trois sortes de proembryons octocellulaires ont été observés. Toutes, dans la partie inférieure, originaire de la cellule basale, *cb*, présentent quatre étages monocellulaires, mais dans la partie supérieure issue de la cellule apicale, *ca*, l'une se montre composée de deux dyades superposées et offre au total six étages; l'autre diffère de la précédente par la disposition superposée des deux cellules terminales et comporte sept étages; dans la troisième la cellule apicale comme la cellule basale a produit quatre éléments superposés de sorte que le proembryon, dans son ensemble, se montre séparé en huit étages monocellulaires. Aux dépens de ces trois sortes de proembryons octocellulaires trois séries divergentes de formes se développent correspondant à autant de sous-types embryonomiques.

c. Chez le *Sherardia arvensis* L. (1925) [3], quelques formes aberrantes s'écartent du type hexacellulaire à six étages faisant le passage de la tétrade à l'octocellulaire. Celui-ci offre trois variantes : la cellule basale produisant dans tous les cas quatre éléments superposés; dans l'une, à six étages, les cellules *cc* et *cd* ou *l* et *l'* de la tétrade se cloisonnent longitudinalement et engendrent deux dyades superposées; dans l'autre à sept étages, *cc* (ou *l*) seulement se divise verticalement; dans la troisième, à huit étages monocellulaires, *cc* et *cd* se cloisonnent transversalement.

d. Chez le *Solanum sisymbrifolium* Lam. (1922) [3] comme chez le *Sherardia*, quelques formes s'écartent du type hexacellulaire à six étages. Au stade octocellulaire se constituent quatre variantes : la cellule basale engendrant dans tous les cas quatre éléments superposés, dans l'une, à six étages, *cc* et *cd* se sont divisées verticalement; dans la deuxième, à sept étages *cc* s'est partagée longitudinalement et *cd* transversalement; dans la troisième, sept étages également, la cloison a été transversale en *cc*, longitudinale en *cd*; enfin, dans la quatrième, à huit étages monocellulaires, *cc* et *cd* ont pris des cloisons transversales.

5° Comme exemple d'irrégularité intervenant au delà du stade octocellulaire, on peut citer le cas du *Cerinthe minor* L. (1950) ([3]), se rattachant à l'archétype du *Geum* et présentant un proembryon octocellulaire régulier dans lequel l'élément *n* se divise tantôt longitudinalement et donne ainsi le rudiment de la racine, tantôt obliquement ou longitudinalement pour engendrer lui-même ou l'un de ses descendants, une hypophyse véritable.

B. *Dans le deuxième cas*, d'une irrégularité presque absolue, la segmentation procède par parois obliques diversement inclinées et les blastomères, n'offrant ni configuration géométrique définissable ni dimensions comparables, s'imbriquent de façon inextricable, après séparation des deux éléments du proembryon bicellulaire. On peut cependant distinguer deux catégories dans ces types foncièrement irréguliers.

1° Par exemple, chez les *Adonis* (*A. autumnalis* L. et *A. æstivalis* L.) (1912) ([3]) se reconnaissent des indices de types géométriques de clivage, dits *spiralés*, paraissant résulter de types, orthoradial ou linéaire, qui auraient subi une torsion selon l'axe embryonnaire. Parfois, certaines de leurs formes se montrent assez régulières et rappellent des archétypes bien déterminés; même chez quelques individus (*fig.* 242, 245 ; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 59, 1912, p. 478), il est possible de retrouver les processus de différenciation des quadrants, des octants et de l'hypophyse qui ont été décrits au sujet du *Myosurus minimus* L.

2° Chez le *Convolvulus arvensis* L. (1937) ([3]) et chez le *Lonicera biflora* Desv. (1945) ([3]), on rencontre une tétrade en B_1 ou en B_2 chez le premier, en B_1 seulement chez le second. Dès la tétrade, les parois se succèdent dans toutes directions; les blastomères sont diversement imbriqués et leur filiation ne peut être suivie; au delà du stade octocellulaire, la complexité croît sans cesse dans un massif général épais, globuleux ou peu allongé. Les histogènes ne se différencient que très tard.

(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) *Ann. Jard. Bot. Buitenzorg*, 2. 1881, p. 54; 3, 1882, p. 1.

([2]) *Phytomorphology*, 7, 1957, p. 336; 8, 1958, p. 146, 306 et 365.

([3]) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 59, 1912, p. 474; 69, 1922, p. 352 et 576; 71, 1924, p. 926; 72, 1925, p. 546; *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 292; 205, 1937, p. 813; 245, 1957, p. 465; *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10e série, 19, 1937, p. 445; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 84, 1937, p. 242; *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 871; 215, 1942, p. 543; 220, 1945, p. 897; 221, 1945, p. 480; 227, 1948, p. 1066; 231, 1950, p. 200; 248, 1959, p. 1072.

([4]) P. Crété, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1432; 252, 1961, p. 3104.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

TOXICOLOGIE. — *Variations de l'indice chronologique vestibulaire et mobilisation de l'antimoine fixe chez le Pigeon par des doses infinitésimales de cet élément.* Note (*) de MM. **Georges Mouriquand**, **André Cier**, **Jean Boiron**, Mme **Violette Édel** et Mlle **Renée Chighizola**.

L'antimoine fixé dans l'organisme chez le Pigeon peut être mobilisé sous l'effet de doses infinitésimales de cet élément. Comme il a été démontré pour d'autres toxiques, ces phénomènes sont fidèlement suivis par les variations de l'indice chronologique vestibulaire.

Dans une précédente Note [1] nous avons signalé que l'indice chronologique vestibulaire permet de suivre fidèlement l'imprégnation arsenicale consécutive à une injection subtoxique d'arséniate de sodium. Plusieurs semaines après sa fixation dans l'organisme, l'arsenic peut être mobilisé par des doses infinitésimales de cet élément qui provoquent une nouvelle élimination du toxique et un retour prématuré à un indice chronaxique normal.

Ces résultats nous ont incités à poursuivre cette étude, chez le Pigeon, avec un élément radioactif dont il serait possible de suivre plus aisément l'élimination et la répartition dans l'organisme.

Notre choix s'est porté sur l'antimoine 124; par sa période radioactive (60 jours) et son puissant rayonnement, ce radioélément chimiquement proche de l'arsenic se prête le mieux à une expérimentation portant sur plusieurs semaines et sous la forme d'un dérivé organostibié, l'antimoniotartrate de potassium (émétique), il est relativement peu toxique.

Le protocole expérimental suivi a été identique à celui décrit antérieurement [1], mais le dosage de l'antimoine ne nécessite qu'une simple homogénéisation des excréta dont la radioactivité est mesurée sur une partie aliquote, éventuellement après dilution, au compteur à scintillation.

L'injection de 1 mg d'antimoniotartrate de potassium par voie intramusculaire provoque dans les 5 jours, chez le Pigeon, une élévation brutale de la chronaxie vestibulaire de 2 à 5 σ.

Cette augmentation persiste toutefois moins longtemps qu'après injection d'arséniate de sodium et le retour à la normale, amorcé au bout de 30 à 40 jours est réalisé 60 à 70 jours après l'administration de la dose unique de toxique.

Sur une autre série de six pigeons, trois injections consécutives d'une dilution infinitésimale d'émétique *stable*, correspondant à la 7e centésimale hannémannienne ($3{,}6.10^{-11}$ μg d'antimoine par millilitre) provoquent entre le 15e et le 20e jour un retour prématuré à la chronaxie initiale.

Ce traitement amène dans le même temps une nette augmentation de la radioactivité décelable dans les excréta. Cette élimination provoquée est toutefois quantitativement plus faible que celle observée dans le cas d'une imprégnation arsenicale; elle ne représente guère que le centième de la radioactivité initiale, mais il faut souligner que cette valeur est atteinte normalement entre le 4e et le 6e jour de l'élimination.

Cette brusque variation du palier de la courbe d'élimination n'a cependant jamais été observée dans la série témoin, elle ne constitue d'ailleurs qu'un « accident » unique, observé en général dans les 24 h qui suivent la première injection.

Ces résultats, concordants dans l'ensemble avec ceux déjà observés avec l'arsenic, nous ont amenés à étudier l'effet des injections d'émétique stable à des dilutions infinitésimales sur la répartition de l'antimoine radioactif fixé dans l'organisme.

Le protocole expérimental adopté est le suivant :

Les animaux (série de six pigeons) reçoivent une injection intramusculaire d'antimoniotartrate de potassium radioactif (1 mg). Les 11e, 12e et 13e jours qui suivent l'introduction de l'élément toxique, radioactif, dans l'organisme, on injecte par voie intramusculaire une dilution infinitésimale d'émétique stable.

La radioactivité des excréta est mesurée quotidiennement : dès le 10e jour en général, la courbe d'élimination a atteint son palier, correspondant sensiblement à une élimination journalière du millième de la dose initiale, et l'on observe, le 12e jour et parfois le 13e, l'élimination provoquée par les dilutions infinitésimales.

Les animaux sont sacrifiés le 14e jour de l'expérience; on prélève et l'on pèse les principaux organes dont on mesure la radioactivité.

Une série témoin est constituée par des pigeons ne recevant que l'injection stock, radioactive.

Nous avons calculé les activités réelles au jour de l'injection (J = 0) et rapporté les mesures à une même activité de départ, fixée arbitrairement à 10^6 coups par minute. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant :

	Radioactivité corrigée en coups par minute par gramme d'organe.		
Organes.	Série 1 (6 pigeons).	Série 2 (6 pigeons).	Témoins (6 pigeons).
Cerveau	52	74	117
Foie	7 752	9 550	8 176
Gésier	4 750	7 980	4 528
Reins	334	655	185
Poumons	570	742	442
Cœur	283	355	195
Muscle strié	786	744	844
Sang total	235	330	251
Plumes	Négligeable	Négligeable	Négligeable

Sans doute la dispersion des résultats individuels doit-elle nous inciter à une grande prudence dans leur interprétation. Pour quelques organes cependant (cerveau, reins, poumons), les radioactivités mesurées au 14e jour de l'expérience, dans les deux séries et le lot témoin, présentent des différences qui peuvent être considérées comme significatives, au moins comme le reflet de la *mobilisation* du toxique fixé dans l'organisme sous l'effet des dilutions infinitésimales.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) G. Mouriquand, A. Cier, J. Boiron, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 18.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains calculs propositionnels à m valeurs ayant un seul foncteur primitif lequel constitue son propre dual.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il a été démontré que, pour toute valeur paire de m, on peut construire [1] un calcul propositionnel à m valeurs, fonctionnellement saturé et ayant un seul foncteur primitif à $m+1$ arguments de telle sorte que ce foncteur constitue son propre dual. Dans cette Note nous apporterons à ce résultat certains perfectionnements, les seuls du reste, comme nous allons le démontrer, dont il soit susceptible.

Théorème 1. — *Si m est impair, alors aucun calcul propositionnel à m valeurs ayant un seul foncteur primitif n'est fonctionnellement saturé si ce foncteur primitif constitue son propre dual.*

Supposons qu'il existe un tel foncteur F(, ...,) à n arguments lequel constitue son propre dual. Alors la duale de $F(\mathfrak{A}_1, \ldots, \mathfrak{A}_n)$ doit avoir la forme $F(\mathfrak{A}^\dagger_{i_1}, \ldots, \mathfrak{A}^\dagger_{i_n})$ où $\mathfrak{A}^\dagger_i$ est la duale de $\mathfrak{A}_i$ $(i = 1, \ldots, n)$ et où $\{i_1, \ldots, i_n\}$ est une permutation des nombres $1, \ldots, n$. Donc si $F(\mathfrak{A}_1, \ldots, \mathfrak{A}_n)$ prend la valeur $f(x_1, \ldots, x_n)$ lorsque $\mathfrak{A}_1, \ldots, \mathfrak{A}_n$ prennent les valeurs $x_1, \ldots, x_n$ respectivement,

$$m+1-f\left(m+1-\frac{1}{2}(m+1), \ldots, m+1-\frac{1}{2}(m+1)\right)=f\left(\frac{1}{2}(m+1), \ldots, \frac{1}{2}(m+1)\right)$$

et

$$f\left(\frac{1}{2}(m+1), \ldots, \frac{1}{2}(m+1)\right)=\frac{1}{2}(m+1).$$

Il s'ensuit aussitôt [2] que ce système n'est pas fonctionnellement saturé, ce qui achève notre démonstration.

Théorème 2. — *Si m est pair aucun calcul propositionnel à m valeurs ayant un seul foncteur primitif à deux arguments n'est fonctionnellement saturé si ce foncteur primitif constitue son propre dual.*

Nous nous servirons de la même notation que pour le théorème 1.

Il est évident que la duale de $F(\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2)$ doit être ou bien $F(\mathfrak{A}^\dagger_1, \mathfrak{A}^\dagger_2)$ ou $F(\mathfrak{A}^\dagger_2, \mathfrak{A}^\dagger_1)$. Dans le premier cas toute formule constitue sa propre duale et l'on ne saurait, par exemple, définir le foncteur d'implication de Łukasiewicz [3]. Dans le second cas

$$m+1-f(m+1-1, m+1-m)=f(m, 1)$$

et

$$m=2f(m, 1)-1.$$

Donc, m est impair, contrairement à notre hypothèse, ce qui achève la démonstration.

Examinons maintenant, pour toute valeur paire de m (sauf la valeur 2), le foncteur $\overbrace{\ \ ,\ \ ,\ \ }$, dont le tableau de valeurs est déterminé par l'équation

$$\overbrace{\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}} =_{\mathrm{T}} \left\langle \sim \mathfrak{A}, \sim^{\frac{1}{2}m}\mathfrak{B}, \sim^{m-1}\mathfrak{C} \right\rangle$$

où $\langle \mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C} \rangle$ prend la valeur [4] $\max(1, \min(m, x-y+z))$ lorsque $\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}$ prennent les valeurs x, y, z respectivement et où $\sim^i$ représente i foncteurs de négation Post [5] consécutifs ($i = 1, 2, \ldots$).

THÉORÈME 3. — *Si m est pair et que* $m \geqq 4$ *alors le calcul propositionnel à m valeurs ayant* $\overbrace{\ \ ,\ \ ,\ \ }$ *comme seul foncteur primitif est fonctionnellement saturé. Ce foncteur primitif constitue son propre dual et l'on obtient la duale d'une formule en écrivant celle-ci à rebours.*

Nous constatons d'abord que puisque les duales [6] de $\langle \mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C} \rangle$, $\sim \mathfrak{A}$, $\sim^{(1/2)m}\mathfrak{B}$, $\sim^{m-1}\mathfrak{C}$ sont $\langle \mathfrak{C}^\dagger, \mathfrak{B}^\dagger, \mathfrak{A}^\dagger \rangle$, $\sim^{m-1}\mathfrak{A}^\dagger$, $\sim^{(1/2)m}\mathfrak{B}^\dagger$, $\sim \mathfrak{C}^\dagger$ respectivement, la duale de $\overbrace{\mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C}}$ est $\overbrace{\mathfrak{C}^\dagger, \mathfrak{B}^\dagger, \mathfrak{A}^\dagger}$. La règle pour obtenir la duale d'une formule s'ensuit aussitôt.

Nous donnons ensuite les définitions

$$\mathrm{A}\oplus =_{\mathrm{df}} \overbrace{\mathfrak{A}, \mathfrak{A}, \mathfrak{A}}, \qquad \mathfrak{A}\otimes =_{\mathrm{df}} \mathfrak{A}\oplus\oplus\oplus\oplus, \qquad \mathfrak{A}\boxplus =_{\mathrm{df}} \overbrace{\mathfrak{A}\oplus, \mathfrak{A}\otimes, \mathfrak{A}\oplus}'$$

$$\mathrm{W}_m(\mathfrak{A}) =_{\mathrm{df}} \mathfrak{A}\boxplus\boxplus\boxplus, \qquad \mathrm{W}_1(\mathfrak{A}) =_{\mathrm{df}} \mathrm{W}_m(\mathfrak{A})\oplus\oplus, \qquad \mathrm{W}_{\frac{1}{2}m}(\mathfrak{A}) =_{\mathrm{df}} \mathrm{W}_m(\mathfrak{A})\oplus.$$

Ainsi les tableaux des foncteurs $\oplus$, $\otimes$, $\boxplus$, $\mathrm{W}_m(\ \ )$, $\mathrm{W}_1(\ \ )$, $\mathrm{W}_{(1/2)m}(\ \ )$ sont tels qu'on les montre ci-dessous.

$\mathfrak{A}$	$\mathfrak{A}\oplus$	$\mathfrak{A}\otimes$	$\mathfrak{A}\boxplus$	$\mathrm{W}_m(\mathfrak{A})$	$\mathrm{W}_1(\mathfrak{A})$	$\mathrm{W}_{\frac{1}{2}m}(\mathfrak{A})$
1	$\frac{1}{2}m+1$	1	m	m	1	$\frac{1}{2}m$
2	1	$\frac{1}{2}m$	1	m	1	$\frac{1}{2}m$
...	...	...	...	...	...	...
$\frac{1}{2}m$	1	$\frac{1}{2}m$	1	m	1	$\frac{1}{2}m$
$\frac{1}{2}m+1$	m	$\frac{1}{2}m+1$	$\frac{1}{2}m$	m	1	$\frac{1}{2}m$
...	...	...	...	...	...	...
$m-1$	m	$\frac{1}{2}m+1$	$\frac{1}{2}m$	m	1	$\frac{1}{2}m$
m	$\frac{1}{2}m$	m	m	m	1	$\frac{1}{2}m$

Nous pouvons donc donner les définitions

$$\sim\mathfrak{A} =_{\mathrm{df}} \overbrace{\mathfrak{A}, \mathrm{W}_{\frac{1}{2}m}(\mathfrak{A}), \mathrm{W}_1(\mathfrak{A})}, \qquad \langle \mathfrak{A}, \mathfrak{B}, \mathfrak{C} \rangle =_{\mathrm{df}} \overbrace{\sim^{m-1}\mathfrak{A}, \sim^{\frac{1}{2}m}\mathfrak{B}, \sim\mathfrak{C}},$$

$$\mathfrak{A} \rightarrow \mathfrak{B} =_{\mathrm{df}} \langle \mathrm{W}_1(\mathfrak{A}), \mathfrak{A}, \mathfrak{B} \rangle, \qquad \mathfrak{A} \vee \mathfrak{B} =_{\mathrm{df}} (\mathfrak{A} \rightarrow \mathfrak{B}) \rightarrow \mathfrak{B}.$$

Puisque nous avons défini les foncteurs $\sim$ et v il s'ensuit aussitôt d'un théorème de Post (7) que le système est fonctionnellement saturé.

Pour conclure, nous constatons qu'on peut donner du foncteur de négation de Łukasiewicz (8) une définition telle que ce foncteur constitue son propre dual. Soit $\Theta(\mathfrak{A})$ une formule (9) dont le tableau de valeurs est tel qu'on le donne ci-dessous, et soit $\Delta(\mathfrak{A})$ la duale de cette formule. Nous donnons ensuite les définitions

$$\mathfrak{A}\boxtimes =_{\mathrm{df}} \overbrace{\mathfrak{A}\oplus\oplus,\ \mathfrak{A}\otimes,\ \mathfrak{A}\oplus\oplus}^{\oplus\oplus\oplus}, \qquad \dashv\mathfrak{A} =_{\mathrm{df}} \overbrace{\Theta(\mathfrak{A}),\ \mathfrak{A}\boxtimes,\ \Delta(\mathfrak{A})},$$

$$\overline{\mathfrak{A}} =_{\mathrm{df}} \overbrace{\mathrm{W}_m(\mathfrak{A}),\ \dashv\mathfrak{A},\ \mathcal{W}_1(\mathfrak{A})},$$

où $\mathcal{W}_1(\mathfrak{A})$ est la duale de $\mathrm{W}_m(\mathfrak{A})$.

$\mathfrak{A}$	$\Theta(\mathfrak{A})$	$\Delta(\mathfrak{A})$	$\mathfrak{A}\boxtimes$	$\dashv\mathfrak{A}$	$\overline{\mathfrak{A}}$
1	1	m	m	$\frac{1}{2}m+1$	m
2	2	m	m	$\frac{1}{2}m+2$	$m-1$
...	...	...	...	...	...
$\frac{1}{2}m$	$\frac{1}{2}m$	m	m	m	$\frac{1}{2}m+1$
$\frac{1}{2}m+1$	1	$\frac{1}{2}m+1$	1	1	$\frac{1}{2}m$
...	...	...	...	...	...
$m-1$	1	$m-1$	1	$\frac{1}{2}m-1$	2
m	1	m	1	$\frac{1}{2}m$	1

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) *Math. Ann.*, 126, 1953, p. 144.

(2) *Voir*, par exemple, le Mémoire cité dans la Note précédente, p. 147-148.

(3) *Comptes rendus* (*Varsovie*), Classe III, 23, 1930, p. 30.

(4) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4089; *Math. Ann.* (sous presse).

(5) *Amer. J. Math.*, 43, 1921, p. 163.

(6) *Voir* (4).

(7) *Voir* (5).

(8) *Voir* (3).

(9) Une telle formule doit exister puisque le système est fonctionnellement saturé.

ALGÈBRE. — *Modules sur les anneaux semi-principaux.*
Note (*) de M. **Marcel Chadeyras**, présentée par M. René Garnier.

Modules sur les anneaux intègres où tout idéal de type fini est principal.

Cette étude prolonge une Note précédente.

Modules sur les anneaux semi-principaux [1].

Proposition. — *Sur un anneau semi-principal* A, *soient* M *un module libre et* M′ *un sous-module de type fini de* M. *Alors* :

1° M′ *est libre.*

2° *Il existe une base* $(e_1, \ldots, e_n, \ldots)$ *de* M *et des éléments* $a_1, \ldots, a_q$ *non nuls de* A *tels que :*

q soit le rang de M′;

$(a_1 e_1, \ldots, a_q e_q)$ *soit une base de* M′;

a_i *divise* a_{i+1} *pour* $i = 1, 2, \ldots, q-1$.

3° *Il-y a unicité de l'entier q et des idéaux* (a_i).

On se ramène au cas où M est de type fini. L'ensemble des idéaux $l(M')$, où l est une forme linéaire sur M, admet un plus grand élément qui est principal, soit $u(M') = A\,a$. Il existe e tel que $u(e) = 1$.

A a et A $a\,e$ sont facteurs directs de M et M′ respectivement. On termine par récurrence sur le rang de M′. Enfin, [2] montre l'unicité.

Théorème 1. — *Tout module de présentation finie sur un anneau semi-principal est somme directe de modules homogènes* $A/(a_i)$ *tels que* $(a_1) \supset (a_2) \supset \ldots \supset (a_n)$.

Un tel module est quotient d'un module libre de type fini par un sous-module de type fini.

Corollaire. — *Tout module sans torsion de type fini sur un anneau semi-principal est libre.*

Il se plonge en effet dans un module libre de type fini.

Théorème 2. — *Soit* M *un module de type fini sur un anneau semi-principal. Son sous-module de torsion est facteur direct.*

On considère la suite exacte $0 \to T \to M \to M/T \to 0$.

Kaplansky a montré [3] :

Lemme 1. — *Soit* A *un anneau intègre. Soit* S *un sous-module d'un module* M, *tel que* $M/S = \bigoplus_i U_i$. *Posons* $\varphi : M \to M/S$ *et* $T_i = \varphi^{-1}(U_i)$. *Si* S *est facteur direct de chaque* T_i, *il l'est pour* M.

Lemme 2. — *Soit* A *un anneau intègre. Soit* S *un sous-module d'un module* M, *tel que* M/S *soit somme directe d'idéaux inversibles.*

Alors S *est facteur direct de* M.

De là, Kaplansky a déduit pour les modules sur certains anneaux de valuation des propriétés que nous étendons aux anneaux semi-principaux.

DÉFINITIONS. — *Soit* K *le corps des fractions d'un anneau* A *semi-principal. Nous dirons que* A *est* maximal *s'il vérifie la condition* :

Quels que soient les éléments α_r de K et les idéaux I_r, entiers ou non, (r parcourant un ensemble d'indices E) tels que les congruences $x \equiv \alpha_r$ (mod I_r) aient deux à deux une solution dans K, alors ces congruences ont dans K une solution commune.

Si la condition n'est vérifiée que dans le cas $\bigcap_r I_r \neq (0)$, nous appellerons A *presque maximal.*

Un A-module M sera dit *maximal* s'il vérifie la condition :

Quels que soient les idéaux entiers I_r et les éléments s_r de M tels que les congruences $x \equiv s_r$ (mod I_r M) aient deux à deux une solution dans M, alors ces congruences ont dans M une solution commune.

On démontre les résultats suivants :

LEMME 3. — *Un idéal* J *(entier ou non) d'un anneau* A *semi-principal et maximal, est un* A*-module maximal.*

Soit J un idéal entier $\neq (0)$ d'un anneau A semi-principal et presque maximal, alors A/J est un module maximal.

Le produit d'une famille quelconque de modules maximaux est maximal.

THÉORÈME 3. — *Soient* A *un anneau semi-principal,* M *un* A*-module sans torsion,* S *un sous-module pur maximal de* M, *tel que* M/S *soit somme directe de modules de rang* 1. *Alors* S *est facteur direct de* M.

THÉORÈME 4. — *Soient* A *un anneau semi-principal et maximal et* M *un* A*-module sans torsion, de rang dénombrable. Alors,* M *est somme directe de modules de rang* 1.

THÉORÈME 5. — *Soient* A *un anneau semi-principal et maximal,* M *un* A*-module sans torsion de rang dénombrable et* S *un sous-module pur de rang fini. Alors* S *est facteur direct de* M.

THÉORÈME 6. — *Soient* A *un anneau semi-principal, presque maximal,* M *un* A*-module et* S *un sous-module monogène pur avec un annulateur non nul. Si* M/S *est somme directe de modules monogènes, alors* S *est facteur direct de* M.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) CHADEYRAS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2116.
(2) BOURBAKI, *Algèbre*, chap. III, 4, n° 2, Hermann, Paris.
(3) KAPLANSKY, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 72, 1952, p. 327 à 340.

(*Université de Clermont-Ferrand.*)

ALGÈBRE. — *Algèbre de Rees d'un module unitaire.*
Note (*) de M. **Artibano Micali**, présentée par M. René Garnier.

Sur une généralisation de la notion d'anneau de Rees. Comme cas particulier on obtient l'anneau de Rees d'un idéal. Problème de localisation.

1. Soient A un anneau commutatif à élément unité, M un A-module unitaire, $f_1, \ldots, f_m$ des formes linéaires sur M et $f : M \to A^m$ l'homomorphisme de M dans le A-module libre A^m défini par $f(x) = \sum_{i=1}^{m} f_i(x)\, e_i$ pour tout x dans M, où $e_1, \ldots, e_m$ est la base naturelle de A^m. Soit $S_A(f) : S_A(M) \to S_A(A^m)$ l'unique prolongement de f aux algèbres symétriques. On appelle *algèbre de Rees de* M *par rapport à* $f_1, \ldots, f_m$, la sous-algèbre de $S_A(A^m) = A[T_1, \ldots, T_m]$ définie par

$$\mathfrak{R}_{f_1,\ldots,f_m;A}(M) = \operatorname{Im}(S_A(f)).$$

Si $g_1, \ldots, g_n$ est un autre système de formes linéaires sur M et si $p : A^{m+n} \to A^m$ est la projection, on a la suite exacte

$$0 \to \operatorname{Ker}(S_A(p)) \to \mathfrak{R}_{f_1,\ldots,f_m,g_1,\ldots,g_n;A}(M) \to \mathfrak{R}_{f_1,\ldots,f_m;A}(M) \to 0.$$

Ceci nous donne le théorème suivant :

Théorème 1. — *Supposons que le dual* M^* *de* M *soit de type fini et que* $f_1, \ldots, f_m$ *et* $g_1, \ldots, g_n$ *soient deux systèmes de générateurs de* M^* *sur* A. *Alors on a*

$$\mathfrak{R}_{f_1,\ldots,f_m;A}(M) = \mathfrak{R}_{g_1,\ldots,g_n;A}(M)$$

autrement dit, la définition de l'algèbre de Rees est indépendante des formes linéaires prises sur M.

Si l'algèbre de Rees d'un module unitaire M est indépendante des formes linéaires qu'on prend sur M, alors on la note tout simplement $\mathfrak{R}_A(M)$.

On trouve dans la nature des modules M tels que M^* soit de type fini. Par exemple, si A est nœthérien et si M est de type fini, alors M^* est aussi de type fini. En particulier, si A est nœthérien, le dual $\mathfrak{a}^*$ de tout idéal $\mathfrak{a}$ de A, est de type fini.

Proposition 1. — *Supposons que le dual* M^* *de* M *soit de type fini. Alors on a*

$$\mathfrak{R}_A(M) = \mathfrak{R}_A\Big(M / \bigcap_{f \in M^*} \operatorname{Ker}(f)\Big).$$

Corollaire. — *Si* A *est nœthérien et* M *est de type fini, alors*

$$\mathfrak{R}_A(M) = \mathfrak{R}_A\Big(M / \bigcap_{f \in M^*} \operatorname{Ker}(f)\Big).$$

Dans la démonstration de la proposition 1 on emploie essentiellement le fait que pour un module M quelconque (non nécessairement de type fini) on a

$$M^* = \Big(M/\bigcap_{f\in M^*}\mathrm{Ker}(f)\Big)^*.$$

Proposition 2. — *Soit* $\mathfrak{R}_{f_1,\ldots,f_m;A}(M) = \mathrm{Im}\,(S_A(f))$ *l'algèbre de Rees de* M *par rapport à* $f_1, \ldots, f_m$. *Si* A *est intègre et* f *est injectif, alors* $\mathrm{Ker}\,(S_A(f))$ *est le sous-module de torsion de* $S_A(M)$.

Corollaire. — *Si* M^* *est de type fini, une condition nécessaire et suffisante pour que* $\mathfrak{R}_A(M) = S_A(M)$ *est que* $S_A(M)$ *soit sans torsion.*

2. Soit A un anneau commutatif à élément unité et pour tout idéal $\mathfrak{a}$ de A, soit $R_A(\mathfrak{a})$ l'anneau de Rees de l'idéal $\mathfrak{a}$ [*cf.* (1) ou (2)]. On obtient :

Théorème 2. — *Soit* $i : \mathfrak{a} \to A$ *l'injection canonique. L'anneau de Rees de l'idéal* $\mathfrak{a}$ *est égal à l'algèbre de Rees du* A*-module* $\mathfrak{a}$ *par rapport à la forme linéaire* i, *c'est-à-dire*, $R_A(\mathfrak{a}) = \mathfrak{R}_{i;A}(\mathfrak{a})$.

L'exemple qui suit, nous montre bien le rapport qui existe entre ces deux notions. Soit k un corps et considérons l'anneau $A = k[x, y]$ avec les relations $x^2 = xy = y^2 = 0$. Si $\mathfrak{a}$ est l'idéal de A engendré par x et y, le dual $\mathfrak{a}^*$ est un espace vectoriel sur k de dimension 4. Si $\mathrm{pr}_i : A^4 \to A$ ($i = 1, 2, 3, 4$) sont les projections, on a $i = \mathrm{pr}_1 + \mathrm{pr}_2$ ($i : \mathfrak{a} \to A$ est l'injection canonique) et donc, la suite exacte

$$0 \to \mathrm{Ker}(S_A(\mathrm{pr}_1 + \mathrm{pr}_2)) \to R_A(\mathfrak{a}) \to \mathfrak{R}_A(\mathfrak{a}) \to 0.$$

Ceci nous montre que

$$\mathfrak{R}_A(\mathfrak{a}) = R_A(\mathfrak{a})/\mathrm{Ker}(S_A(\mathrm{pr}_1 + \mathrm{pr}_2)).$$

3. Soient A un anneau commutatif à élément unité, M un A-module unitaire, S une partie multiplicative de A et $f_1, \ldots, f_m$ des formes linéaires sur M. On a :

Proposition 3 :

$$S^{-1}(\mathfrak{R}_{f_1,\ldots,f_m;A}(M)) = \mathfrak{R}_{f_1\otimes 1,\ldots,f_m\otimes 1;S^{-1}A}(S^{-1}M).$$

Pour démontrer la proposition 3, on emploie la formule de localisation de l'algèbre symétrique, c'est-à-dire, $S^{-1}(S_A(M)) = S_{S^{-1}A}(S^{-1}M)$.

Corollaire 1. — *Supposons que* M^* *soit de type fini et que* $(S^{-1}M)^* = S^{-1}M^*$. *Alors,*

$$S^{-1}(\mathfrak{R}_A(M)) = \mathfrak{R}_{S^{-1}A}(S^{-1}M).$$

On remarque que si M a une présentation finie, alors $(S^{-1}M)^* = S^{-1}M^*$ ou encore plus généralement, si M a une présentation finie et M′ est un A-module quelconque, on a

$$S^{-1}(\mathrm{Hom}_A(M, M')) = \mathrm{Hom}_{S^{-1}A}(S^{-1}M, S^{-1}M') \qquad [\textit{cf.}\ (3),\ \text{chap. 0, § 1, n° 1.3}].$$

COROLLAIRE 2. — *Soient* $\mathfrak{a}$ *un idéal de* A *et* $R_A(\mathfrak{a})$ *l'anneau de Rees de* $\mathfrak{a}$. *Alors,*

$$S^{-1}(R_A(\mathfrak{a})) = S_{S^{-1}A}(S^{-1}(\mathfrak{a})).$$

Remarque. — Le corollaire 2 nous montre que si A est intègre, $S = A - (o)$ et si K est le corps de fractions de A, pour tout idéal $\mathfrak{a} \neq (o)$ de A, on a $S^{-1}(R_A(\mathfrak{a})) = K[T]$.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) A. MICALI, *Comptes rendus*, 251, 1960, 1954.

(2) D. REES, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 52, 1956, p. 155-157.

(3) A. GROTHENDIECK et J. DIEUDONNÉ, *Éléments de Géométrie algébrique*, I, Paris, 1960.

(*Université de Clermont-Ferrand.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Relations entre des distributions de Dirac à une et plusieurs variables.* Note (*) de M. **Maurice Bouix**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Soit D un domaine de R^n limité par une variété fermée S à $(n-1)$ dimensions, pourvue d'une normale continue en chacun de ses points.

Soient $\vec{n}$ le vecteur unitaire de la normale à S orienté vers l'intérieur de D et l une abscisse portée par cette normale orientée ($\vec{n}$ est le même pour toutes les variétés parallèles à S).

Soient M un point arbitraire de S et dS l'élément d' « aire » de S.

Soient $R_1, R_2, \ldots, R_{n-1}$ les rayons de courbure principaux de S.

Soit $P(X_1, X_2, \ldots, X_n)$ le point courant de R^n, et soit

$$\Phi(P) = \Phi(X_1, X_2, \ldots, X_n)$$

une fonction indéfiniment dérivable à décroissance rapide, c'est-à-dire $\Phi \in \mathcal{D}$ [1].

Soit $\delta(P-M)$ la distribution de Dirac de R^n représentée par la masse $+1$ placée au point M et soit $\delta(l)$ la distribution de Dirac de R^1 placée au pied M de la normale d'abscisse $l = 0$.

Soit $f(P)$ une fonction indéfiniment dérivable sur R^n.

Soient $s_1, s_2, \ldots, s_{n-1}$ les arcs des lignes de courbure de S.

On démontre les égalités entre distributions

$$\int_S f(P)\,\delta(P-M)\,dS = f(M)\,\delta(l). \tag{1}$$

Si T_1 et T_2 désignent respectivement la distribution premier membre et la distribution second membre, il suffit de les appliquer à $\Phi(P) \in \mathcal{D}$. On trouve

$$\langle T_1, \Phi(P)\rangle = \langle T_2, \Phi(P)\rangle = \int_S f(M)\,\Phi(M)\,dS.$$

Pour faire le calcul avec T_2, il faut faire dans l'intégrale

$$\int_{R^n} f(P)\,\delta(l)\,\Phi(P)\,dX_1\,dX_2\ldots dX_n,$$

le changement de variables qui fait passer des variables $X_1, X_2, \ldots, X_n$ aux variables $l, s_1, s_2, \ldots, s_{n-1}$; le déterminant fonctionnel qui intervient dans ce calcul

$$\frac{D(X_1, X_2, \ldots, X_n)}{D(l, s_1, s_2, \ldots, s_{n-1})} = \sum_{i=1}^{i=n-1} \left(1 - \frac{l}{R_i}\right)$$

se calcule à partir de l'élément d'arc de l'espace R^n rapporté aux nouvelles variables, soit

$$ds^2 = dX_1^2 + dX_2^2 + \ldots + dX_n^2 = dl^2 + \sum_{i=1}^{i=n-1} \left(1 - \frac{l}{R_i}\right)^2 ds_i^2.$$

2. Par un raisonnement analogue, et en remarquant que

$$\operatorname{div} \vec{n} = -\sum_{i=1}^{i=n-1} \frac{1}{R_i},$$

on démontre la nouvelle égalité entre distributions ([2]), ([3]), ([4])

$$\int_S f(P)\, \vec{n} \operatorname{grad} \delta(P - M)\, dS = f(M)\, \delta'(l). \tag{2}$$

En appliquant les distributions que constituent les deux membres à la fonction $\Phi \in \mathcal{D}$, on trouve pour ces deux distributions le résultat

$$-\int_S [f(M) \operatorname{div} \vec{n} + \vec{n} \operatorname{grad} f]\, \Phi(M) + f(M) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial l}\right)_M dS.$$

3. On peut dans les égalités précédentes remplacer la fonction f par un vecteur $\vec{V}$ ou une matrice $[\mu]$.

4. Les égalités (1) ou (2) utilisées dans la théorie de l'équation de Laplace ou celle de l'équation de Helmholtz constituent une démonstration du principe de Huyghens, appelé aussi principe des sources fictives ou des ondes enveloppes ([5]).

(*) Séance du 3 mai 1961.

([1]) L. Schwartz, *Théorie des Distributions* (*Act. scient. et ind.*, Hermann et Cie, Paris, 1951).

([2]) M. Bouix, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2858.

([3]) M. Bouix, *Alger Math.*, 6, décembre 1959, p. 67-84.

([4]) M. Bouix, *Ann. Télécom.*, 14, nos 5-6, mai-juin 1959, p. 143-149.

([5]) M. Bouix, *J. Math. pures et appl.*, 39, fasc. 1, 1960, p. 63-84.

PROGRAMMES LINÉAIRES. — *Algorithme pour la résolution des programmes linéaires.* Note (*) de M. **Khâled Maghout**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Un algorithme simple découle de la mise en forme booléenne des programmes linéaires ([1]).

Soit le programme (en forme booléenne)

$$(\mathrm{P}) \qquad \sum_j a_{ij}\alpha_j \mathrm{X}_j - \beta_i \mathrm{Y}_i = a_{i0},$$

$$(\overline{\mathrm{P}}) \qquad \overline{\alpha}_j \mathrm{X}_j + \sum_i a_{ij}\overline{\beta}_i \mathrm{Y}_i = a_{0j}$$

et soit $\mathrm{S} = \{\mathrm{J}, \mathrm{I}\}$ une solution booléenne admissible pour P, ($\mathrm{X}_j \geqq 0$, $\mathrm{Y}_i \geqq 0$ si $j \in \mathrm{J}$, $i \in \mathrm{I}$) et essayons, à partir de S, d'arriver à la solution optimale $\mathrm{S}^\star$. Nous allons décrire une étape d'amélioration de S.

Si $\mathrm{X}_j \geqq 0$ et $\mathrm{Y}_i \geqq 0$ pour tout j et i alors $\mathrm{S} = \mathrm{S}^\star$. Sinon soit $\mathrm{X}_{j_0} < 0$, $(j_0 \in \overline{\mathrm{J}})$ et cherchons la solution non négative du programme booléen réduit :

$$(1) \qquad \begin{cases} \displaystyle\sum_{j\in \mathrm{J}} a_{ij}\alpha_j \mathrm{X}'_j + a_{ij_0}\mathrm{X}'_{j_0} - \beta_i \mathrm{Y}'_i = a_{i0} & (i \in \mathrm{I}), \\ \displaystyle\sum_{j\in \mathrm{J}} a_{ij}\alpha_j \mathrm{X}'_j + a_{ij_0}\mathrm{X}'_{j_0} \qquad\quad = a_{i0} & (i \in \overline{\mathrm{I}}). \end{cases}$$

La résolution de ce programme est facile car nous savons que l'une (et une seule) de ses variables booléennes α_h (ou β_k) doit s'annuler pour céder la place à α_{j_0} pour passer de S à S'. On peut prouver qu'une telle solution existe si le problème $(\mathrm{P}, \overline{\mathrm{P}})$ a une solution, et qu'elle est unique. S' est plus rapprochée de l'optimum car en indiquant par F (S) et F (S') les valeurs de la fonction objective on peut prouver facilement que

$$\mathrm{F}(\mathrm{S}) - \mathrm{F}(\mathrm{S}') = \sum_{j\in \mathrm{J}\cap\overline{\mathrm{J}}'} \mathrm{X}_j\mathrm{X}'_j + \sum_{i\in \mathrm{I}\cap\overline{\mathrm{I}}'} \mathrm{Y}_i\mathrm{Y}'_i = -\sum_{j\in \overline{\mathrm{J}}\cap\mathrm{J}'} \mathrm{X}_j\mathrm{X}'_i - \sum_{i\in \overline{\mathrm{I}}\cap\mathrm{I}'} \mathrm{Y}_i\mathrm{Y}'_i,$$

donc dans notre cas on a

$$\mathrm{F}(\mathrm{S}) - \mathrm{F}(\mathrm{S}') = -\mathrm{X}_{j_0}\mathrm{X}'_{j_0} = \mathrm{X}_h\mathrm{X}'_h \qquad (\text{ou } \mathrm{Y}_k\mathrm{Y}'_k) > 0.$$

Cette étape de passage de S à S' peut aussi se faire parallèlement à la méthode des simplexes en résolvant, après avoir trouvé $\mathrm{X}_{j_0} < 0$, le système

$$(1') \qquad \begin{cases} \displaystyle\sum_{j\in \mathrm{J}} a_{ij} r_j - \rho_i = a_{ij_0} & (i \in \mathrm{I}), \\ \displaystyle\sum_{j\in \mathrm{J}} a_{ij} r_j \qquad = a_{ij_0} & (i \in \overline{\mathrm{I}}) \end{cases}$$

et l'on retrouve α_k (ou β_k) en considérant $\min\limits_{r_j>0,\,\rho_i>0} \{\mathrm{X}_j/r_j,\ \mathrm{Y}_i/\rho_i\}$.

Bien que trouver S′ par le système (1) soit plus facile que par (1′), remarquons que dans la méthode des simplexes, il faut résoudre $(n+1)$ systèmes de m équations comme (1′) pour une étape, tandis qu'ici la même étape nécessite la résolution d'un seul système de m équations et d'un autre de n équations.

Cet algorithme ressemble à l'algorithme Primal-Dual [2] en ce sens qu'il traite à la fois P et $\overline{\mathrm{P}}$ mais il en diffère car l'algorithme P-D prend le problème P en forme d'équations, donc ajoute m contraintes à $\overline{\mathrm{P}}$; il ajoute aussi m variables d'écart. Ici on n'ajoute rien. Mais la différence essentielle c'est que l'algorithme P-D laisse des problèmes intermédiaires à résoudre par la méthode des simplexes tandis que notre algorithme est homogène.

Exemple : min : $-x_1 + 7x_2 - 2x_3 + 4x_4$, avec

$$5x_1 - x_2 + x_3 - 2x_4 \geqq 10, \qquad 3x_1 + 2x_2 + 2x_3 - x_4 \geqq 8,$$
$$-x_1 + x_2 - 3x_3 + 2x_4 \geqq -5.$$

Ce programme et son dual donnent en forme booléenne :

$$\begin{aligned}
&\alpha_0 X_0 + 5\alpha_1 X_1 - \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 - 2\alpha_4 X_4 - \beta_1 Y_1 = 10,\\
&\alpha_0 X_0 + 3\alpha_1 X_1 + 2\alpha_2 X_2 + 2\alpha_3 X_3 - \alpha_4 X_4 - \beta_2 Y_2 = 8,\\
&\alpha_0 X_0 - \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 - 3\alpha_3 X_3 + 2\alpha_4 X_4 - \beta_3 Y_3 = -5,\\
&\bar{\alpha}_0 X_0 + \bar{\beta}_1 Y_1 + \bar{\beta}_2 Y_2 + \bar{\beta}_3 Y_3 = k \qquad (k \geqslant 0),\\
&\bar{\alpha}_1 X_1 + 5\bar{\beta}_1 Y_1 + 3\bar{\beta}_2 Y_2 - \bar{\beta}_3 Y_3 = -1,\\
&\bar{\alpha}_2 X_2 - \bar{\beta}_1 Y_1 + 2\bar{\beta}_2 Y_2 + \bar{\beta}_3 Y_3 = 7,\\
&\bar{\alpha}_3 X_3 + \bar{\beta}_1 Y_1 + 2\bar{\beta}_2 Y_2 - 3\bar{\beta}_3 Y_3 = -2,\\
&\bar{\alpha}_4 X_4 - 2\bar{\beta}_1 Y_1 - \bar{\beta}_2 Y_2 + 2\bar{\beta}_3 Y_3 = 4.
\end{aligned}$$

On a ajouté X_0 pour faciliter le début de la résolution qui est la suivante :

$$\alpha_0\bar{\alpha}_1\bar{\alpha}_2\bar{\alpha}_3\bar{\alpha}_4\bar{\beta}_1\beta_2\beta_3 \Rightarrow X_0 = 10, \qquad Y_2 = 2, \qquad Y_3 = 15; \qquad X_1 = -5k - 1 < 0$$

Le programme booléen réduit est :

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha_0 X_0 + 5X_1 = 10\\
&\alpha_0 X_0 + 3X_1 - \beta_2 Y_2 = 8\\
&\alpha_0 X_0 - X_1 - \beta_3 Y_3 = -5
\end{aligned}\right\} \text{Solution } \beta_2 = 0;$$

$$\alpha_0\alpha_1\bar{\alpha}_2\bar{\alpha}_3\bar{\alpha}_4\bar{\beta}_1\bar{\beta}_2\beta_3 \Rightarrow X_0 = 5, \qquad X_1 = 1, \qquad Y_3 = 9; \qquad Y_1 = -\frac{3k+1}{2} < 0.$$

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha_0 X_0 + 5\alpha_1 X_1 - Y_1 = -10\\
&\alpha_0 X_0 + 3\alpha_1 X_1 = 8\\
&\alpha_0 X_0 - \alpha_1 X_1 - \beta_3 Y_3 = 5
\end{aligned}\right\} \text{Solution } \alpha = 0.$$

$$\alpha_1\bar{\alpha}_2\bar{\alpha}_3\bar{\alpha}_4\beta_1\bar{\beta}_2\beta_3 \Rightarrow X_1 = \frac{8}{3}, \qquad Y_1 = \frac{10}{3} \qquad Y_3 = \frac{7}{3}; \qquad Y_2 = -\frac{1}{3} < 0.$$

$$\left.\begin{aligned}
&5\alpha_1 X_1 - \beta_1 Y_1 = 10\\
&3\alpha_1 X_1 - Y_2 = 8\\
&-\alpha_1 X_1 - \beta_3 Y_3 = -5
\end{aligned}\right\} \text{Solution } \beta_3 = 0.$$

$$\alpha_1\bar{\alpha}_2\bar{\alpha}_3\bar{\alpha}_4\beta_1\beta_2\bar{\beta}_3 \Rightarrow X_1 = 5,$$

$$Y_1 = 15, \qquad Y_2 = 7; \qquad X_2 = 6, \qquad X_3 = 1, \qquad X_4 = 6, \qquad Y_3 = 1.$$

c'est donc la solution optimale avec

$$x_1 = 5, \quad x_2' = x_3 = x_4 = 0 \quad \text{pour le problème original;}$$
$$y_1 = y_2 = 0, \quad y_3 = 1 \quad \text{pour le problème dual.}$$

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) K. Maghout, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2510 et 2837.

(2) Dantzig, Ford et Fulkerson, *Ann. Math. Study*, n° 38, 1956, p. 171-181.

RHÉOLOGIE. — *Biréfringence d'un polystyrolène soumis à un effort de traction constant.* Note (*) de M. **Bernard Persoz**, transmise par M. Maurice Roy.

Dans les études sur la biréfringence provoquée par des sollicitations mécaniques, le polystyrolène présente un intérêt particulier à cause du changement de signe du coefficient de Brewster dû à l'influence des noyaux benzéniques latéraux.

Des éprouvettes de polystyrolène ($T_g = 87^\circ C$) à température constante ont été soumises à des efforts de traction appliqués brusquement, et maintenus ensuite constants.

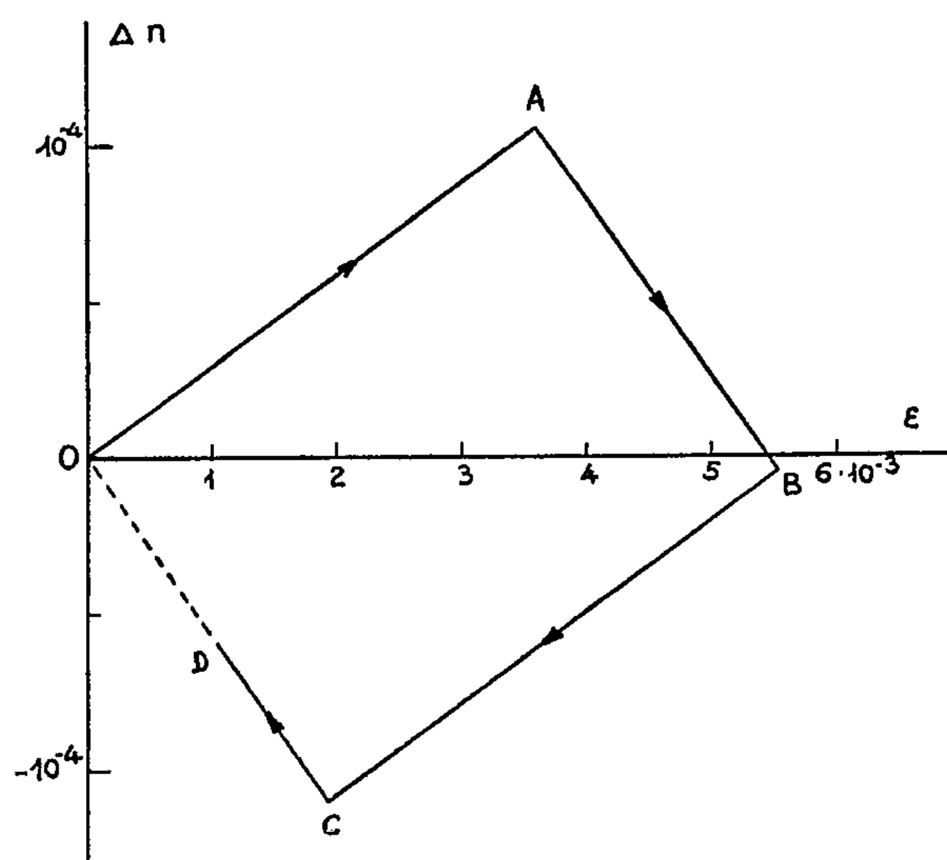


Fig. 1.

1. Dans ces conditions, entre 30 et 83°C, le coefficient de Brewster s'annule au bout d'un temps t_0 de l'ordre de 4 mn à 80°C, 5 h à 70°C, 2 jours à 60°C, 11 jours à 50°C et 3 mois à 30°C. Ce temps t_0 dépend aussi un peu de la contrainte. Lorsque cette dernière est fixée à 8.10^7 C. G. S., t_0 est donné approximativement par la relation empirique

$$\log t_0 = \frac{3680 - 10{,}2\,T}{387 - T} \qquad (t_0 \text{ en secondes, T en } ^\circ K).$$

2. Entre 50 et 83°C, les courbes donnant la biréfringence en fonction du temps peuvent se mettre à 5 % près sous la forme

$$\Delta n = B\sigma\varphi\left(\frac{t}{t_0}\right),$$

Δ_n, différence entre les indices lent et rapide;

B, coefficient de Brewster lorsque s'est écoulé depuis l'application de la charge le dixième du temps t_0. Il dépend de la température et de la contrainte, mais reste du même ordre de grandeur : 3 à 5.10^{-13} C. G. S.;

σ, contrainte axiale;

φ, fonction empirique choisie de façon que $\varphi(0,1) = 1$ et donnée par :

$\frac{t}{t_0}$.....	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^2
φ.....	1,70	1,57	1,38	1	0	— 2,90	—12,0

3. A 30°C, où l'écoulement non recouvrable du polystyrolène est négligeable devant son allongement total, le diagramme qui représente les variations de la biréfringence avec l'allongement a l'aspect d'un parallélo-

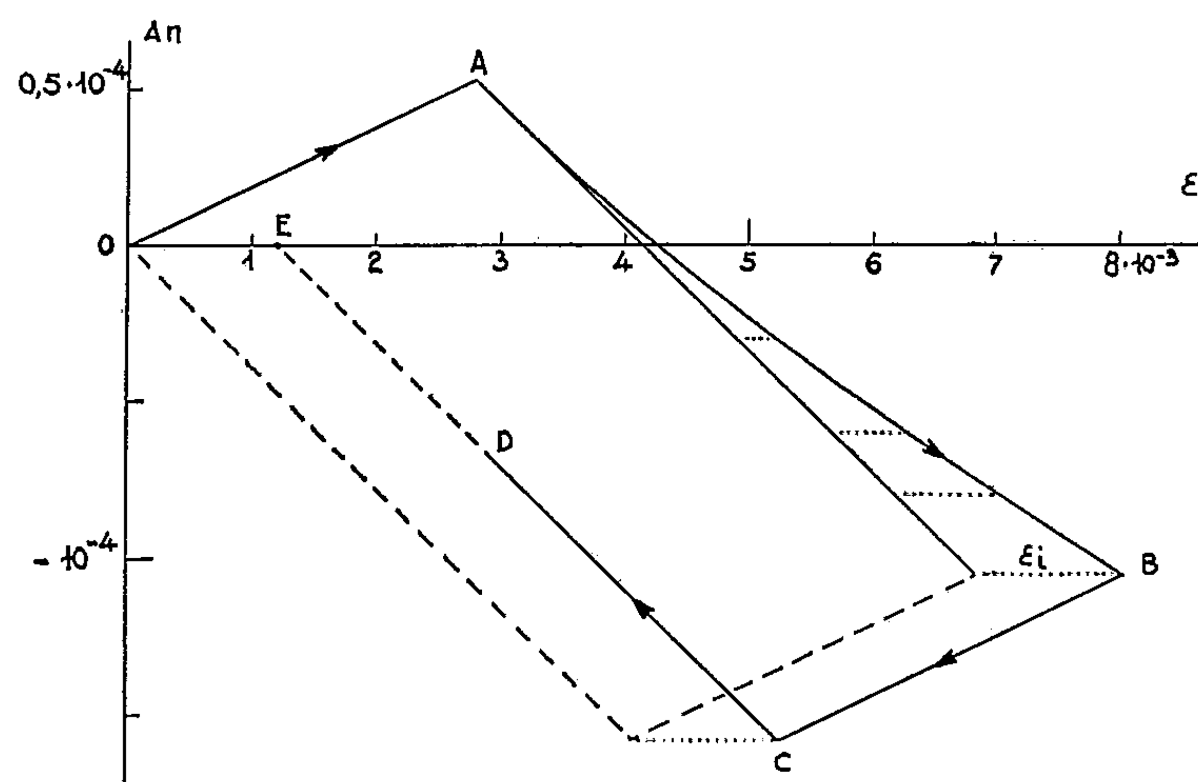


Fig. 2.

gramme (*fig.* 1). Le côté OA est décrit très rapidement pendant l'application de la charge. Le côté AB est décrit lentement à contrainte constante. Si l'éprouvette est brusquement déchargée, le point représentatif passe de B à C, puis le côté CD, dont le prolongement passe par l'origine, est décrit lentement à contrainte nulle. Ceci suggère une équation linéaire du type : $\Delta n = a\sigma - b\varepsilon$ (ε, allongement).

4. Aux températures plus élevées, entre 50 et 80°C, le côté AB s'incurve et le côté CD, qui reste rectiligne, ne coupe plus l'axe des allongements en O, mais en un point E qui donne l'allongement non recouvrable, si l'on suppose qu'après un temps infini sans contrainte la biréfringence redevient nulle. Il est alors facile de calculer, à chaque instant de la phase AB, la part ε_i non recouvrable de l'allongement, part approximativement proportionnelle au temps et égale à OE lorsqu'on arrive en B. En retranchant ε_i de l'allongement total, le côté AB se rectifie et l'on retrouve un parallélogramme. Il s'ensuit que l'expression empirique qui découle de ces expériences prend la forme

$$\Delta n = a\sigma - b(\varepsilon - \varepsilon_i), \quad (1)$$

($a \cong 24$ à 30.10^{-13} C. G. S.; $b \cong 40$ à 60.10^{-3} :

5. L'allongement total ε est habituellement considéré comme formé de trois éléments :

ε_0, allongement élastique instantané;

ε_r, allongement élastique retardé (recouvrable);

ε_i, allongement non recouvrable.

Si les deux premiers sont grossièrement proportionnels à la contrainte (à temps égal pour le second), il n'en est pas de même du troisième, ainsi que le montre la figure 3, correspondant à 80°C.

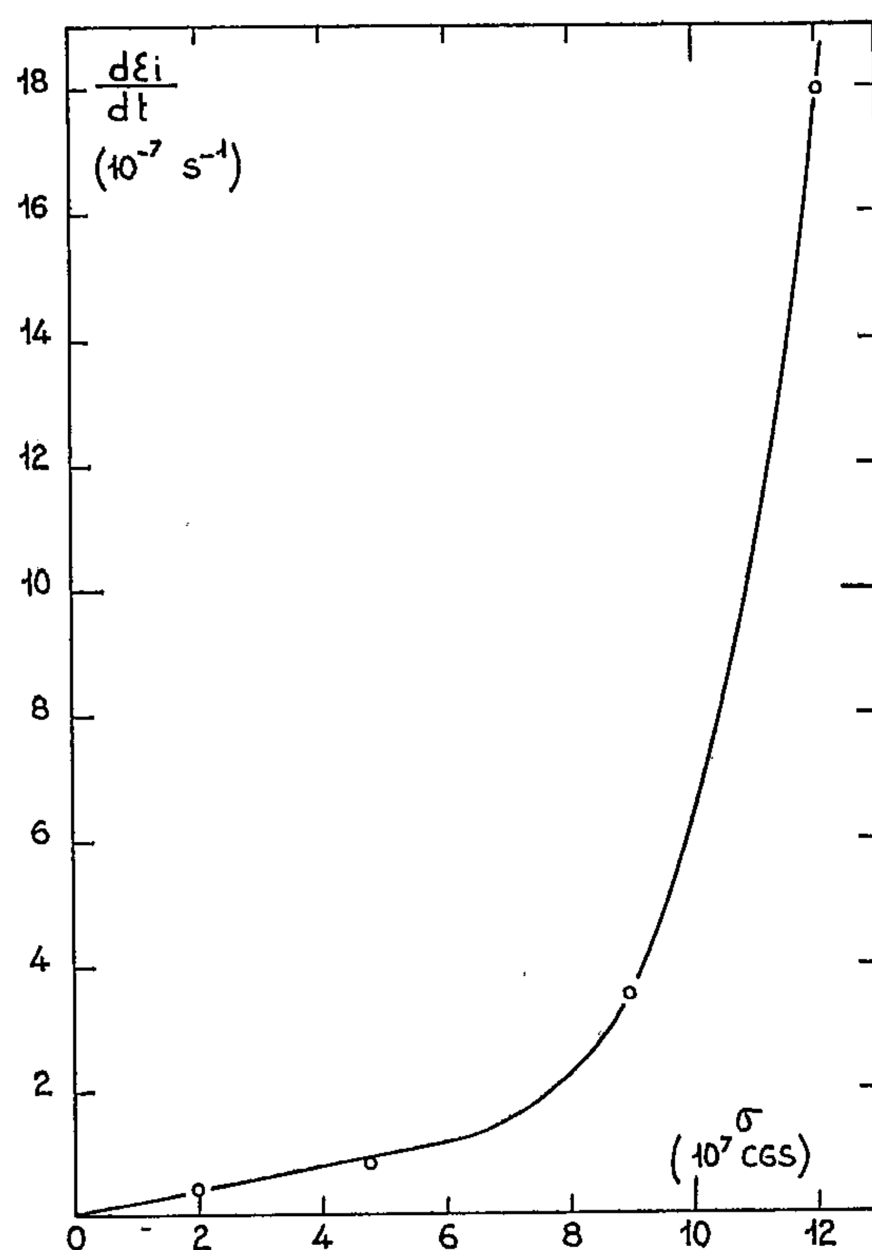


Fig. 3.

Il pourrait sembler intéressant d'exprimer la biréfringence par une fonction linéaire de ces trois allongements, le troisième n'intervenant d'ailleurs que par sa dérivée par rapport au temps, puisqu'il s'agit d'un écoulement

$$\Delta n = \alpha\varepsilon_0 - \beta\varepsilon_r - \gamma\frac{d\varepsilon_i}{dt}.$$

Les coefficients α et β varient peu avec la température, mais il n'en est pas de même de γ qui, égal à 4 000 s à 60°C, passe à 10,5 s à 80°C.

Il est plus commode par suite, d'utiliser la relation (1) valable pour des contraintes de 1 à 12.10^7 C. G. S. et pour des temps variant de 1 mn à quelques jours ou quelques mois selon la température.

(*) Séance du 15 mai 1961.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la tension superficielle de l'eau.* Note (*) de M. **Raymond F. Simonin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On établit l'équation du mouvement des molécules percutées par les molécules superficielles d'une veine d'eau normale à un plan d'eau. L'équation du mouvement est celle d'un pendule simple dont la longueur est indépendante du système d'unités adopté. On en déduit que la molécule superficielle percutée est soumise à une force tangentielle et à une force centripète dont la résultante équilibre le poids de la molécule percutée. On conclut que la tension superficielle n'est autre que le poids des molécules superficielles jointivement réparties le long de l'unité de longueur tracée sur l'intersurface air-eau.

On se place ici dans l'hypothèse antérieurement analysée d'une veine d'eau cylindrique percutant normalement un plan d'eau à travers une mince couche d'air ambiant. Les forces de frottement air-eau n'intervenant pas, la pesanteur est seule en cause. Le plan de charge de la veine motrice est à la cote Z_2. Le niveau général du plan percuté est à la cote Z_1. Le plan de percussion est à la cote Z_0. Le sens positif est celui de haut en bas. On a ainsi $Z_0 > Z_1 > Z_2$.

Les molécules superficielles percutantes de la veine sont toutes dans les plans verticaux tangents à la veine. Les molécules de la veine dans le plan tangent P_0 peuvent être toutes marquées M_0. Les molécules marquées M_α sont toutes dans le plan tangent à la veine faisant un angle α avec le plan P_0.

Une molécule percutante du plan P_0 percute à l'instant $t = 0$ une molécule M_0 qui reste dans le plan P_0.

La molécule percutée étant à la fois dans un plan et sur la zone sphérique dont le centre est sur l'axe de la veine, l'orbite est un cercle qui est aussi cercle méridien de la sphère de rayon R et dont le centre est sur la génératrice de la veine, donc dans le plan P_0. Soit M_0 la molécule percutée à l'instant $t = t_0 = 0$ par une autre molécule superficielle M_{01} de la veine et dont la vitesse verticale est U_0 à l'instant de la percussion. On a

$$-U_0^2 = 2g(Z_2 - Z_0) = -2gH.$$

La molécule percutée M_0 prend une vitesse initiale v_{s0} telle que

$$jU_0 = Rv_{s0} \qquad \text{soit} \quad v_{s0} = \frac{j}{R}U_0 = U_0 \sin\theta_0.$$

Si v_s est la vitesse, à l'instant t, de la molécule marquée M_0, sa position sur l'orbite correspondant à l'angle polaire θ à la cote Z, on a

$$v_s^2 - v_{s0}^2 = 2g(Z - Z_0).$$

Notons comme suit les différences de niveaux :

$$Z_2 - Z_0 = H, \qquad Z_1 - Z_0 = z_0;$$
$$Z - Z_0 = z, \qquad Z_1 - Z = \zeta;$$
$$v_s^2 - v_{s0}^2 = 2gz = 2gR\cos\theta$$

ou

$$-v_{s0}^2 = 2g(z + H).$$

Choisissons

$$H = Z_2 - Z_0 = R\cos\theta_0$$

qui donne

$$v_{s0}^2 = 2gR(\cos\theta_0 - \cos\theta) = R^2\left|\frac{d\theta}{dt}\right|^2$$

puisque l'orbite est plane et circulaire, ce qui conduit à

$$dt = \frac{\mp R\, d\theta}{\sqrt{2gR(\cos\theta_0 - \cos\theta)}},$$

équation d'un pendule simple dont la longueur $l = R$ est indépendante du système d'unités choisi. On sait intégrer dans le cas de petites oscillations isochrones. L'intégrale se simplifie dans le cas du pendule moléculaire, lorsque les limites d'intégration sont θ_0 et θ_1 angle polaire du niveau général. Lorsque cet angle polaire θ_1 est maximal, on a $\theta_1 = \theta_0 + (\pi/2)$. On a alors $dt = \sqrt{R/2g}\, d\theta$ avec une demi-période T, telle que

$$\frac{T}{2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{R}{g}}\,|\theta_1 - \theta_0| = \frac{\pi}{2}\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{R}{g}},$$

c'est-à-dire

$$T = \pi\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{R}{g}}.$$

Le signe + n'est valable qu'à partir de la valeur $\theta = \theta_0 + (\pi/2)$ pour laquelle $d\theta$ devient positif. L'équation du pendule s'écrit alors

$$dt = \frac{+\frac{R}{2}\,2\,d\theta}{\sqrt{2gR(\cos\theta_0 - \cos\theta)}}.$$

La molécule passe alors de la zone australe de l'onde sphérique à la zone boréale. Sa vitesse angulaire $\omega = 2\, d\theta/dt$ passant brusquement à $\omega = d\theta/dt$ sans que se modifie sa vitesse tangentielle ds/dt.

On sait que

$$v_s = \frac{ds}{dt} = R\frac{d\theta}{dt} \qquad \text{et} \qquad \left|\frac{ds}{dt}\right|^2 = \left|\frac{dx}{dt}\right|^2 + \left|\frac{dz}{dt}\right|^2$$

et que

$$\frac{d}{dt}\frac{1}{2}mv_s^2 = m\frac{d^2s}{dt^2}R\frac{d\theta}{dt} = m\frac{d^2x}{dt^2}\frac{dx}{dt} + m\frac{d^2z}{dt^2}\frac{dz}{dt}$$

soit en posant $X = m\,(d^2x/dt^2)$, $Z = m\,(d^2z/dt^2)$ et en remplaçant dx/dt par $R\cos\theta\,(d\theta/dt)$ et dz/dt par $-R\sin\theta\,(d\theta/dt)$:

$$\frac{d}{dt}\frac{1}{2}m\left|\frac{ds}{dt}\right|^2 = m\frac{d^2s}{dt^2}R\frac{d\theta}{dt} = XR\cos\theta\frac{d\theta}{dt} - ZR\sin\theta\frac{d\theta}{dt},$$

soit finalement

$$m\frac{d^2s}{dt^2} = X\cos\theta - Z\sin\theta.$$

La pesanteur étant la seule force extérieure,

$$d\frac{1}{2}mv_s^2 = -mg\,dz = -mgR\sin\theta\,d\theta$$

et l'on a finalement

$$m\frac{d^2s}{dt^2} = X\cos\theta - Z\sin\theta = -mg\sin\theta.$$

On en déduit que la molécule superficielle percutée est soumise à chaque instant :

1° à une force tangentielle $[m(d^2s/dt^2)]$ égale à la projection sur la tangente à l'orbite moléculaire, du poids de la molécule changé de signe; 2° à une force centripète égale à la projection sur le rayon de l'orbite du poids de la molécule changé de signe; 3° force tangentielle et force centripète équilibrent à chaque instant le poids de la molécule superficielle.

Le flux moléculaire superficiel de la veine étant permanent et continu, il en est ainsi des molécules percutées M_0 dans le plan P_0. Le même phénomène a lieu dans tous les plans P_z tangents à la veine.

Dans ces conditions, si l'on considère les a molécules jointivement disposées le long de l'unité de longueur d'un contour de la section de cote z pour laquelle $\theta = \text{Cte}$, la force tangentielle le long de cette portion de contour est $A \sin\theta$ (A, tension superficielle). D'après ce qui précède, on a aussi $A\sin\theta = a.mg\sin\theta$, d'où $A = a.mg$. C'est le poids des a molécules superficielles réparties jointivement le long de l'unité de longueur de l'intersurface air-eau.

La tension superficielle à laquelle ont conduit les calculs qui précèdent a les dimensions d'une force.

(*) Séance du 15 mai 1961.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude statistique de la courbe de lumière de l'étoile variable* SS Cygni. Note (*) de M. **Lucien Martel**, présentée par M. André Danjon.

L'application des méthodes statistiques à la courbe de lumière de l'étoile variable *SS Cygni* permet de mettre en évidence certaines propriétés des grandeurs caractéristiques de cette courbe. On étudie leurs distributions de fréquence, on recherche les diverses liaisons existant entre elles, et l'organisation des séries chronologiques qu'elles constituent.

La variabilité de *SS Cygni* a été découverte en 1896, et, depuis cette date, cette étoile a fait l'objet d'observations ininterrompues. Son éclat reste relativement stable à une valeur minimale voisine de la magnitude 12,0 pendant une durée allant de 20 à 100 jours; il augmente ensuite de façon généralement rapide, reste à un maximum de l'ordre de la magnitude 8,0 pendant quelques jours, puis décroît graduellement jusqu'au minimum.

Le matériel statistique utilisé est constitué par les différentes grandeurs qu'on peut attacher à la courbe de lumière :

— largeur d'un maximum : intervalle de temps séparant deux passages consécutifs de l'éclat à la magnitude 10,0 (passages précédant et suivant ce maximum);

— nature d'un maximum : on désigne par « nature » le caractère « étroit » ou « large » qu'on peut lui attacher, selon que sa largeur est inférieure ou supérieure à 11,5 jours (on utilisera par la suite les notations « Max. E » et « Max. L » pour désigner cette nature);

— magnitude d'un maximum : valeur maximale atteinte par l'éclat lors d'un maximum;

— type d'un maximum : Campbell ([1]) a établi une classification des maximums, suivant la forme de la courbe de lumière, en quatre types A, B, C, D, la rapidité de croissance de l'éclat diminuant des types A à D. En raison du caractère subjectif de cette classification, les types B, C et D ont été regroupés en un type unique désigné par non-A. Un maximum sera donc, soit de type A, soit de type non-A;

— largeur d'un minimum : intervalle de temps séparant deux passages consécutifs de l'éclat à la magnitude 10,0 (passages précédant et suivant ce minimum).

L'étude porte sur les données ainsi définies relatives à 437 maximums consécutifs. Ces données ont été élaborées par l'A. A. V. S. O. (American Association of Variable Stars Observers) à partir des observations d'éclat qu'elle centralise du monde entier; elles correspondent à la période 1896-1958.

L'application des méthodes statistiques à la série de ces données conduit aux résultats suivants :

1. Les distributions de fréquences des largeurs des Max. E et Max. L (soient M_E et M_L) ne sont pas gaussiennes. Si l'on pose

$$x_E = 11,5 - M_E, \qquad x_L = M_L - 11,5,$$

on montre que x_E et x_L présentent des moyennes et des variances non significativement différentes, et que leur distribution de fréquences peut être correctement représentée par une loi de Galton.

2. La loi de succession des caractères « étroit » et « large » peut être correctement représentée par un processus de Markov du premier ordre. Mais l'insuffisance du nombre des données ne permet pas de rejeter avec certitude l'hypothèse d'un processus d'ordre plus élevé.

3. Les largeurs des maximums de même nature (Max. E ou Max. L) ne peuvent être considérées comme extraites de populations homogènes; la nature du maximum précédent semble constituer l'élément responsable de cette hétérogénéité.

4. On ne constate aucune corrélation significative entre largeurs de maximums consécutifs groupés en combinaisons homologues (Max. E/Max. E-Max. E/Max. L-Max. L/Max. E-Max. L/Max. L).

5. Les magnitudes des Max. E et des Max. L (soient E_E et E_L) sont distribuées suivant des lois différentes.

6. Les types A et non-A sont répartis dans les mêmes proportions parmi les Max. E et Max. L.

7. La nature d'un maximum semble sans relation avec la distribution des magnitudes et des types du maximum suivant.

8. La largeur, la magnitude et le type des Max. E semblent liés; cette relation est moins nette pour les Max. L.

9. Dans leur ensemble, les largeurs de minimums présentent une distribution de fréquence correctement représentée par une loi de Galton. En fait, celles-ci ne constituent pas un ensemble homogène, et il convient de les subdiviser en fonction de la nature des maximums adjacents. Soit m_{EL} la largeur d'un minimum précédé d'un Max. E et suivi d'un Max. L (notations analogues pour les autres combinaisons possibles de Max. E et Max. L); on est conduit à répartir les largeurs de minimums en trois classes :

$$m_{EE}, \qquad m_{EL} \text{ et } m_{LE}, \qquad m_{LL}.$$

Dans chacune de ces classes, les distributions de fréquence sont correctement ajustées par une loi de Galton; mais les paramètres de ces lois (moyenne et variance) sont significativement différents.

10. Les corrélations entre largeurs de minimums et largeurs de maximums adjacents (huit combinaisons sont possibles) conduisent toutes, sauf une, à des valeurs du coefficient de corrélation non significatives.

11. Pour tenir compte de l'ordre de succession dans le temps des données utilisées, on a appliqué un certain nombre de tests destinés à déceler la présence d'une organisation au sein des séries chronologiques de ces données. Ces tests conduisent à énoncer les résultats suivants :

— la série des largeurs de minimums présente une organisation très nette, dans le sens d'une tendance à la conservation des données;

— la série des largeurs de maximums (après un changement d'origine destiné à éliminer l'influence du caractère « étroit » ou « large ») présente une organisation beaucoup moins nette;

— la série des types est très fortement organisée.

Le tableau suivant rassemble les paramètres des diverses distributions de fréquences étudiées :

	M_E.	M_L.	E_E.	E_L.	m_{EE}.	m_{EL}.	m_{LE}.	m_{LL}.
Nombre.........	236	201	236	201	67	168	168	33
Moyenne........	7,7	15,1	8,68	8,39	27,5	42,8	41,8	56,2
Écart-type......	1,76	1,75	0,37	0,16	7,8	15,4	11,9	16,1

Partant de la découverte récente de la duplicité de *SS Cygni*, Schatzman (²) a conçu une représentation théorique du phénomène. Cette théorie est susceptible de rendre compte des propriétés statistiques ainsi mises en évidence par l'étude des données d'observation.

(*) Séance du 15 mai 1961.
(¹) L. Campbell, *Harvard Annals*, 90, nº 3, 1934.
(²) E. Schatzman, *Ann. Astrophys.*, 22, 1959, p. 436.

(49, *rue Chevreul, Lyon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Spectre de masses déduit d'une équation de propagation contenant des dérivées partielles d'ordre infini.* Note (*) de M. **Mircea Zăgănescu**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est bien connu que, pour éliminer certaines inconséquences de l'Électrodynamique classique, F. Bopp a remplacé l'équation $\Box\psi = 0$ par l'équation

$$\left(1 - \frac{1}{k_0^2}\Box\right)\Box\psi = 0. \tag{1}$$

De même, en Mésodynamique, on peut remplacer l'équation de Yukawa $(\Box - m^2)\psi = 0$ par l'équation

$$(\Box - m_1^2)(\Box - m_2^2)\psi = 0. \tag{2}$$

Cette équation est du type $(a_0 + a_1\Box + a_2\Box^2)\psi = 0$, ce qui nous suggère de remplacer le polynome en $\Box$ par une série en $\Box$. On obtient alors

$$\left(\sum_{k=0}^{\infty} a_k \Box^k\right)\psi = 0. \tag{3}$$

Considérons alors l'équation

$$\left(\sum_{k=0}^{\infty} b_k \hat{\nabla}^k\right)\psi = F(\hat{\nabla})\psi = 0 \tag{4}$$

où $\hat{\nabla} = \gamma_\mu \partial_\mu$($\gamma_\mu$ les matrices de Dirac). On s'aperçoit immédiatement que si la série (4) contient seulement les puissances paires de $\hat{\nabla}$ on obtient une équation du type (3). Nous allons montrer que les équations du type (4) conduisent, d'une manière naturelle à un spectre de masses. Prenons, par exemple, l'équation

$$(\cos a\hat{\nabla})\psi = \left(1 - \frac{a^2}{2}\hat{\nabla}^2 + \ldots\right)\psi = 0. \tag{5}$$

En remplaçant ψ par une onde plane $\psi = Ae^{ipx}$, A étant un scalaire, on obtient

$$\cos(ia\gamma p) = 0 \tag{6}$$

qui est vérifiée si

$$ia\gamma p = (2n+1)\frac{\pi}{2}. \tag{7}$$

Par conséquent

$$a^2p^2 + (2n+1)^2\frac{\pi^2}{4} = 0, \tag{8}$$

d'où il s'ensuit (en comparant avec la relation $p^2 + m^2 = 0$)

$$m_B = (2n+1)\frac{\pi}{2a} \qquad (n \text{ entier}), \tag{9}$$

ce qui représente un spectre de masses ayant les niveaux équidistants.

Les résultats obtenus sont valables pour un champ bosonique. Pour un champ fermionique, l'équation (5) doit être remplacée par

$$(10)\qquad (\sin a\hat{\nabla})\psi = 0$$

ayant comme spectre de masses $m_F = n\pi/a$. Les deux spectres m_B, m_F sont donc déplacés, l'un par rapport à l'autre, avec la quantité $\pi/2a$, ce qui est bien d'accord avec la relation élémentaire $\sin[x + (\pi/2)] = \cos x$.

Les exemples donnés plus haut nous montrent que la fonction F (z) de l'équation (4), ne peut pas être arbitraire mais doit être une fonction entière de z. Les zéros de cette fonction représentent les niveaux massiques. Considérons alors une fonction entière de z qui, d'après Weierstrass, s'écrit (¹)

$$(11)\qquad F(z) = e^{H(z)} P(z),$$

où H (z) est aussi une fonction entière de z (par exemple un polynome) et P (z) est le produit infini de Weierstrass :

$$(12)\qquad P(z) = \prod_{n=0}^{\infty}\left(1 - \frac{z}{a_n}\right)\exp\left(\frac{z}{a_n} + \frac{1}{2}\left(\frac{z}{a_n}\right)^2 + \ldots + \frac{1}{p_n}\left(\frac{z}{a_n}\right)^{p_n}\right).$$

Alors $F(\hat{\nabla})\psi = 0$ représente l'équation de propagation ayant comme niveaux massiques les zéros de la fonction F (z).

Considérons maintenant les fonctions de Green G_B, G_F des opérateurs des équations (5), (10). On a

$$(13)\qquad (\cos a\hat{\nabla})\, G_B = -\delta, \qquad (\sin a\hat{\nabla})\, G_F = -\delta.$$

d'où il s'ensuit

$$(14)\qquad G_B(x) = \frac{1}{(2\pi)^4}\int \frac{e^{ip\cdot x}\, d^4p}{\cos(ia\gamma p)}, \qquad G_F(x) = \frac{1}{(2\pi)^4}\int \frac{e^{ip\cdot x}\, d^4p}{\sin(ia\gamma p)}.$$

Si l'on se rappelle que les fonctions $\cos x$, $\sin x$ peuvent être représentées par les produits infinis

$$(15)\qquad \cos x = \prod_{k=0}^{\infty}\left(1 - \frac{4x^2}{(2k+1)^2\pi^2}\right), \qquad \sin x = \prod_{k=1}^{\infty}\left(1 - \frac{x^2}{k^2\pi^2}\right),$$

on obtient

$$(16)\qquad G_F(x) = \frac{1}{(2\pi)^4}\int \frac{e^{ip\cdot x}\, d^4p}{ia\gamma p \prod_{k=1}^{\infty}\left(1 + \frac{a^2p^2}{k^2\pi^2}\right)} = \frac{-i}{(2\pi)^4}\int \frac{\gamma p e^{ip\cdot x}\, d^4p}{ap^2 \prod_{k=1}^{\infty}\left(1 + \frac{a^2p^2}{k^2\pi^2}\right)}$$

et

$$(17)\qquad G_B(x) = \frac{1}{(2\pi)^4}\int \frac{e^{ip\cdot x}\, d^4p}{\prod_{k=0}^{\infty}\left(1 + \frac{4a^2p^2}{(2k+1)^2\pi^2}\right)}.$$

Les pôles des fonctions $G_B(p)$, $G_F(p)$ se trouvent donc sur l'axe réel du plan complexe p_0 et, si l'on tient compte de la relation $p^2 = \vec{p}^2 - p_0^2$, on obtient pour leurs abscisses

$$(18) \qquad p_{0B} = \pm\sqrt{\vec{p}^2 + (2k+1)^2\frac{\pi^2}{4a^2}}, \qquad p_{0F} = \pm\sqrt{\vec{p}^2 + \frac{k^2\pi^2}{a^2}}.$$

En observant qu'il y a une infinité de pôles, il résulte immédiatement qu'il existe une infinité de fonctions de Green qui peuvent être obtenues en choisissant d'une manière convenable le chemin d'intégration dans le plan complexe p_0.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) É. GOURSAT, *Cours d'Analyse mathématique*, II, 6e édit., 1942, p. 147.

(*Facultatea de Matematică-Fizica, Bd. Pîrvan, 4, Timisoara, Roumanie.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Anomalie de la distribution de température dans les couches superficielles d'une paroi chauffée ou refroidie.* Note (*) de MM. **Jean Jacq** et **Marcel Chateau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons observé dans des expériences décrites dans une Note précédente, une surélévation de température de la couche superficielle d'une plaque conductrice soumise à un flux calorifique constant, par rapport à celle qu'on pouvait attendre suivant les lois admises pour la transmission de chaleur. On observe en outre que la croissance linéaire de la température en surface en fonction du temps apparaît, après application du flux, avec un délai beaucoup plus long que celui indiqué par la théorie. On fait intervenir un coefficient de surélévation de température ou de sous-refroidissement relativement au flux.

Sur le tableau I, nous confrontons, pour $x = 0$, les temps expérimentaux t_e et les temps théoriques $t_t = (0,3\ e^2/a)$ [1] à partir desquels la condition $\partial T/\partial t =$ Cte est réalisée.

Tableau I.

Temps nécessaire à l'établissement de la variation linéaire de la température sur la face soumise au flux.

Désignation.	Temps (s) théoriques.	Temps (s) expérimentaux.
Fer Armco ($e = 6$ mm)	0,7	9
Cuivre pur ($e = 7$ mm)	0,12	9
Aluminium pur :		
$e = 10$ mm	0,37	10
$e = 20$ mm	1,50	10

Les temps expérimentaux sont indépendants de l'épaisseur des échantillons et incomparablement plus grands que les temps théoriques.

C'est au bout de ces temps expérimentaux de 8 à 10 s (cas du chauffage) que la surélévation de température $\Delta\tau_c$ prend sa valeur maximale $\Delta\tau_{c_m}$.

Quelles que soient la nature et la structure des matériaux étudiés, $\Delta\tau_c$ présentent la particularité, durant cette période d'évoluer — selon nos expériences — suivant la relation

$$\Delta\tau_c(t) = \Delta\tau_{c_m}\left[1 - e^{-\frac{t}{\theta_c}}\right] \qquad (1)$$

représentée par la courbe I de la figure et dans laquelle θ_c est une constante de temps.

Pour la période qui suit l'arrêt du chauffage $\Delta\tau_c\ (t)$ décroît suivant la relation (*fig.*, courbe II) :

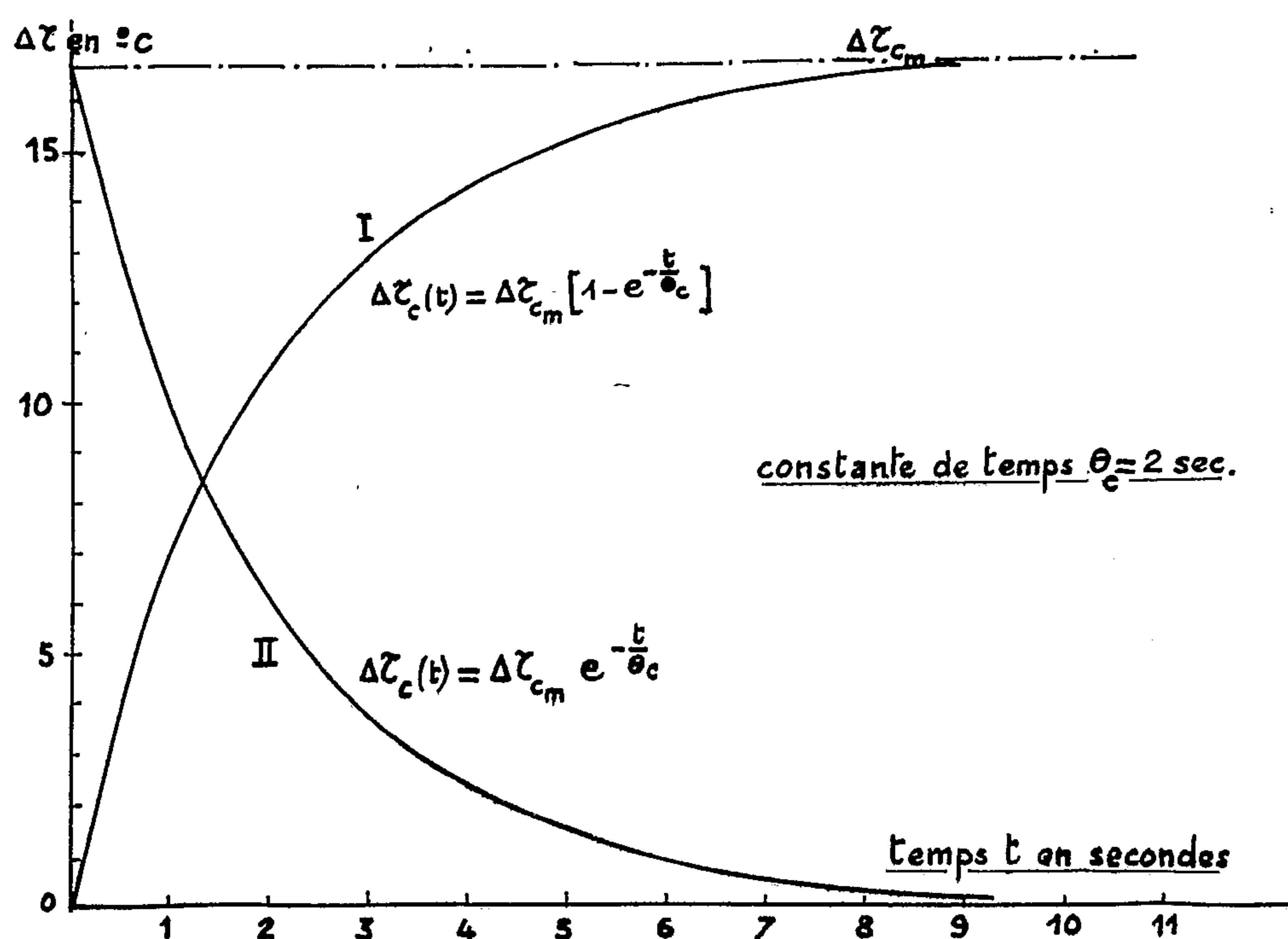
$$\Delta\tau_c(t) = \Delta\tau_{c_m} e^{-\frac{t}{\theta_c}}.$$

On constate que l'amplitude de la surélévation de température varie proportionnellement avec la densité de flux calorifique captée par la face $x = 0$. C'est ainsi que nous pouvons mettre en évidence le rapport

$\Delta\tau_{c_m}/F$ qui permettra de caractériser chaque matériau. Le tableau II met en évidence cette proportionnalité pour des mesures faites sur un alliage d'aluminium.

TABLEAU II.

Densité de flux calorifique (C. G. S).	Surélévation de température (°C) ($\Delta\tau_{c_m}$).	Coefficient de surélévation de température $\left(\frac{\Delta\tau_{c_m}}{F}\right)$.
0,36	6	17
0,78	14	18
1,14	20	17,5



Évolution des surélévations de température à l'échauffement (courbe I) et après l'arrêt de l'échauffement (courbe II) pour un échantillon d'aluminium.

En appelant k_c, le coefficient de surélévation de température relatif au chauffage, (1) devient

$$\Delta\tau_c(t) = F k_c\left[1 - e^{-\frac{t}{\theta_c}}\right],$$

k_c dépend de l'état de surface et de la structure des matériaux.

Les valeurs moyennes de k_c obtenues sont de l'ordre de 30 dans le système C. G. S.

Par contre θ_c, de l'ordre de 2 s, varie peu d'un échantillon à l'autre.

Au refroidissement, on constate un sous-refroidissement pour lequel les coefficients k_R et θ_R sont inférieurs à ceux de l'échauffement.

Ces coefficients, que ce soit au chauffage ou au refroidissement, sont indépendants du mode de chauffage ou du mode de refroidissement, que ceux-ci soient convectifs ou rayonnants.

Ils paraissent indépendants de la température.

L'anomalie subsiste avec la même amplitude lors d'un chauffage sous vide.

Elle s'observe également pour les diélectriques.

En régime permanent, l'excès et le défaut de température par rapport à la distribution calculée subsiste. Il est

— sur la face chaude : $\Delta\tau_{c_m} = k_c F$;

— sur la face froide : $\Delta\tau_{R_m} = k_R F$.

Si T_c et T_f sont les températures des fluides chaud et froid intervenant sur les faces $x = 0$ et $x = e$ et h_c et h_f les coefficients d'échange respectifs, la singularité constatée entraîne une correction sensible de l'expression classique

$$F = \frac{T_c - T_f}{\frac{1}{h_c} + \frac{e}{\lambda} + \frac{1}{h_f}}$$

par introduction de résistances thermiques supplémentaires k_c et k_r tel que

$$F' = \frac{T_c - T_f}{\frac{1}{h_c} + k_c + \frac{e}{\lambda} + k_r + \frac{1}{h_f}}.$$

Une interprétation des observations faites peut être recherchée dans la théorie proposée par M. Lucas (²).

(*) Séance du 15 mai 1961.

(¹) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3011.

(²) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 852.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le double aspect physique de l'influence du dépôt de poussière sur la purification électrique des aérosols.* Note (*) de MM. **Marcel Pauthenier** et **Robert Cochet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Considérons le cas le plus simple au point de vue expérimental, celui d'une cellule de précipitation cylindrique verticale. Au début du fonctionnement, la tension continue V à appliquer au fil pour obtenir le courant unitaire J émis par ce fil ionisant axial est donnée (1), (2) par la relation

$$V = aE_0\left[-1 + \sqrt{1+\alpha} + \log_e \frac{2R}{a(1+\sqrt{1+\alpha})}\right],$$

en posant

$$\alpha = \frac{2J}{k}\,\frac{R^2}{a^2E_0^2}$$

(k, mobilité des ions; R, a, rayons du cylindre à la terre et du fil coaxial), relation dans laquelle on suppose le champ ionisant sur le fil E_0 constant quel que soit J. Cette relation représentée par la courbe C de la figure est en parfait accord avec l'expérience.

Supposons que le dépôt de particules de résistivité moyenne ρ ait pris à l'instant t l'épaisseur e généralement négligeable devant R et considérons le cas où il n'y a pas contre-émission sur l'électrode cylindrique, c'est-à-dire quand la résistivité du dépôt ρ et la densité de courant dans ce dépôt sont insuffisantes pour créer la rupture du diélectrique. Pour la valeur J du courant unitaire, la tension entre les deux faces du dépôt est

$$\varphi = \frac{\rho e}{2\pi R}J = KeJ.$$

En sorte que la tension capable de maintenir l'effet couronne du fil qui donnerait encore lieu au courant unitaire J n'est plus V, mais.

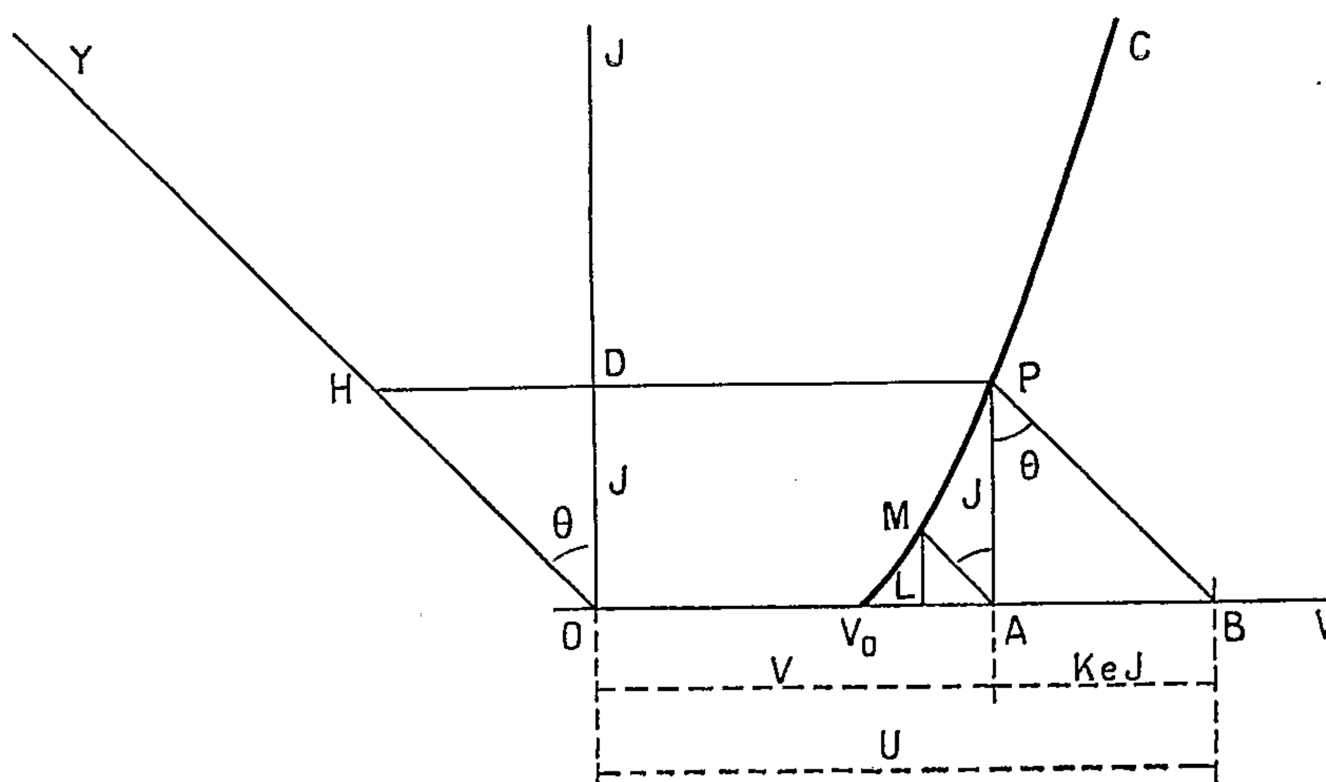
$$U = V + \varphi = f(J) + KeJ.$$

En nous référant à la courbe C rapportée aux axes rectangulaires (V, J), il suffit pour résoudre graphiquement le nouveau problème, de tracer un axe OY qui fait avec OJ l'angle θ tel que $\mathrm{tg}\,\theta = Ke$, où l'échelle des longueurs est donnée par $\overline{OH} = J$. On y lit en effet que P représente le point de fonctionnement d'une cellule cylindrique recouverte d'un dépôt d'épaisseur e dont le fil est alimenté par la tension $\overline{OB} = V + KeJ$ et émet le même courant unitaire J parce que la tension dans le dépôt est KeJ. Ceci nous amène aux conclusions suivantes :

1° On voit en même temps que si le fil est alimenté *sous tension constante* $V = \overline{OA}$ le courant d'ionisation à l'instant t se réduit à $\overline{AM}$ mesuré sur OY, c'est-à-dire $\overline{LM}$ suivant OJ.

Mais la vitesse de précipitation d'une particule est proportionnelle au carré du champ électrique ionisé, donc à J, donc à $\overline{LM}$ (au lieu de $\overline{AP}$ l'instant zéro) et comme tg θ est proportionnelle à e, on voit que, à mesure que croît l'épaisseur e du dépôt, la précipitation est de moins en moins active du côté de l'entrée de l'aérosol : *le dépôt monte progressivement vers la sortie du tube*. Étant donnée la forme de la courbe C, l'efficacité de l'électrofiltre tend rapidement vers zéro si rien n'est fait pour remédier à la situation.

Ces phénomènes sont qualitativement bien connus des techniciens; mais la représentation ci-dessus montre clairement l'enchaînement des effets et des causes.



D'autre part, le champ électrique *dans le dépôt* est $\varphi/e = KJ$, donc proportionnel à J. Or, à tension V constante, J *tend vers zéro*. Donc, si la disrupture du dépôt diélectrique ne s'est pas produite dès le début, elle n'a pas de chance d'intervenir par la suite : il n'y aura pas de contre-émission; sauf bien entendu si, trouvant la précipitation insuffisante, on force la tension appliquée au fil, ce qui est contraire à l'hypothèse.

2° Mais si nous avions imposé une tension $V_1 > V$ nous aurions pu nous trouver d'emblée dans le domaine de la contre-émission et du champ bi-ionisé si la tension de claquage du diélectrique se trouve dépassée.

Comme nous avons eu l'occasion de le signaler, on observe alors une augmentation du courant J (qui transporte des ions des deux signes). Là encore, nous observerions *un freinage par contre-émission de l'efficacité* de l'électrofiltre et une ascension progressive du précipité. Mais le mécanisme est totalement différent du *freinage par résistance*.

On comprend ainsi que l'amorçage de la contre-émission dépend non pas de ρ tout seul, mais en fait du champ dans la couche diélectrique déposée, proportionnel à ρJ. Ce n'est que pour des raisons empiriques, conditionnées

par le courant habituel de travail de l'électrofiltre, que certains auteurs parlent de « résistance critique » de l'ordre de 10^{12} Ω.cm par exemple.

Les essais exécutés à la Centrale Thermique de Creil par M. Ledu avec un appareil spécial alimenté par gaz réels issus des foyers de chaudières ont complètement confirmé toutes les circonstances que nous venons de décrire.

(*) Séance du 8 mai 1961.
(1) R. Cochet et R. Reffay, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1516.
(2) J. Dupuy, *Rev. Gén. Électr.*, février 1958, p. 85.

MAGNÉTISME. — *Températures de Néel et aimantations thermorémanentes des alliages* Mn_xPd_{100-x} $(34 \leq x \leq 42)$. Note (*) de M. **Roger Wendling**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Pour les alliages trempés de 1200°C, les susceptibilités présentent un maximum aigu à des températures T_N croissant avec x. Après un recuit à 450°C, les aimantations thermorémanentes sont très faibles. Pour les alliages refroidis lentement après la fusion, les maximums de la susceptibilité sont plus arrondis. Les aimantations thermorémanentes induites après un recuit à 450°C disparaissent aux températures T_N respectives.

1. *Échantillons trempés de* 1200°C. — Les susceptibilités χ présentent, en fonction de T, des maximums aigus (*fig.* 1) à des températures T_N croissant d'une manière continue avec x (*fig.* 2). Après un recuit de quelques heures à une température comprise entre 400 et 500°C, les susceptibilités des divers composés augmentent dans leur ensemble ([1]), ([2]) avec une rapidité d'autant plus grande que x est plus voisin de 38. Les maximums se déplacent, vers des températures plus élevées pour $Mn_{36}Pd_{64}$, vers des températures plus basses pour $Mn_{40}Pd_{60}$ et $Mn_{42}Pd_{58}$. Le maximum reste à la même température pour $Mn_{38}Pd_{62}$. Il suffit de porter les substances pendant quelques instants à 750°C pour retomber aussitôt sur les courbes

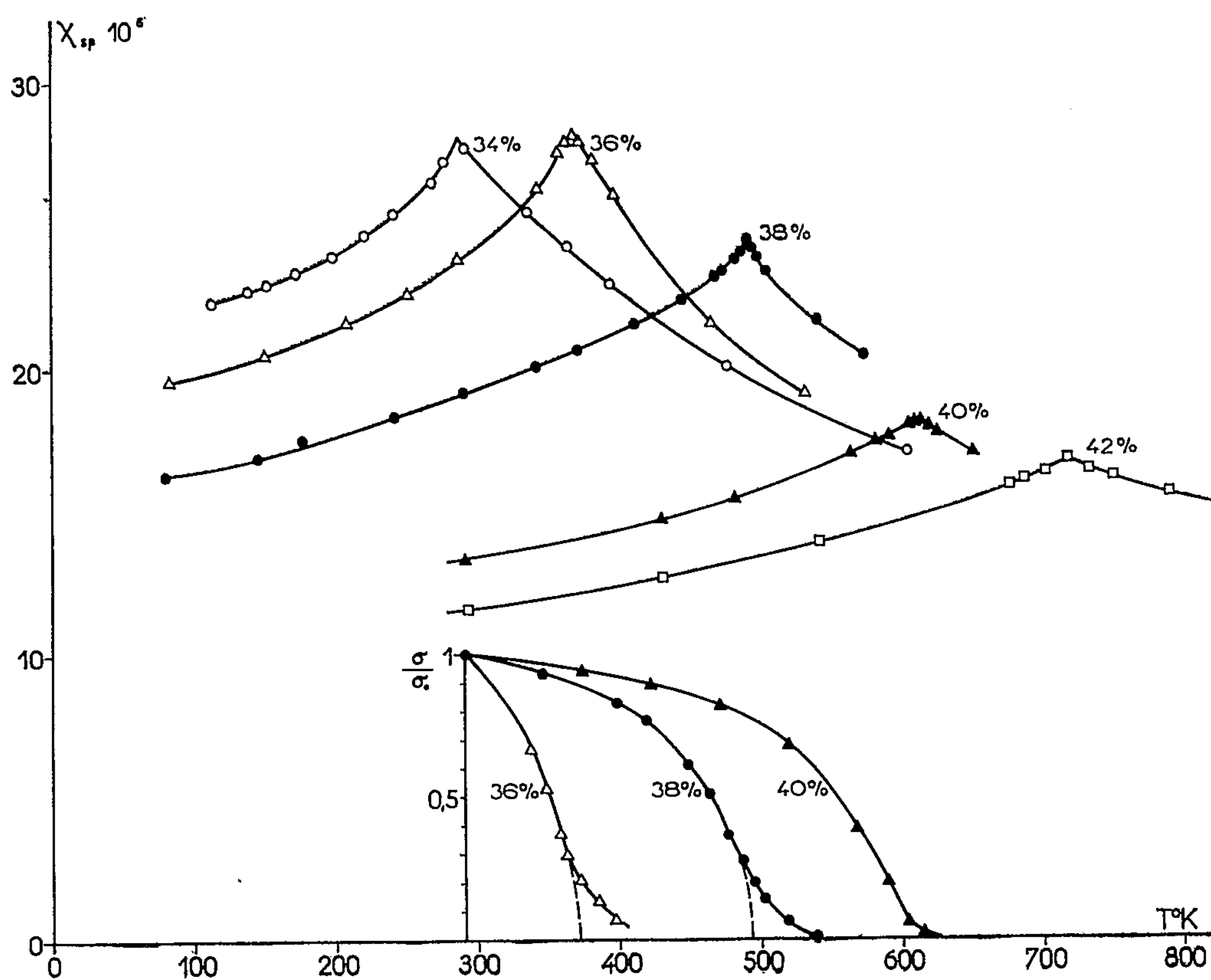


Fig.1

de la figure 1. La figure 3 représente χ en fonction de T pour l'échantillon $Mn_{38}Pd_{62}$ trempé de 1200°C, puis recuit à 450°C pendant 24 h. Cet échantillon fera l'objet d'une étude plus détaillée.

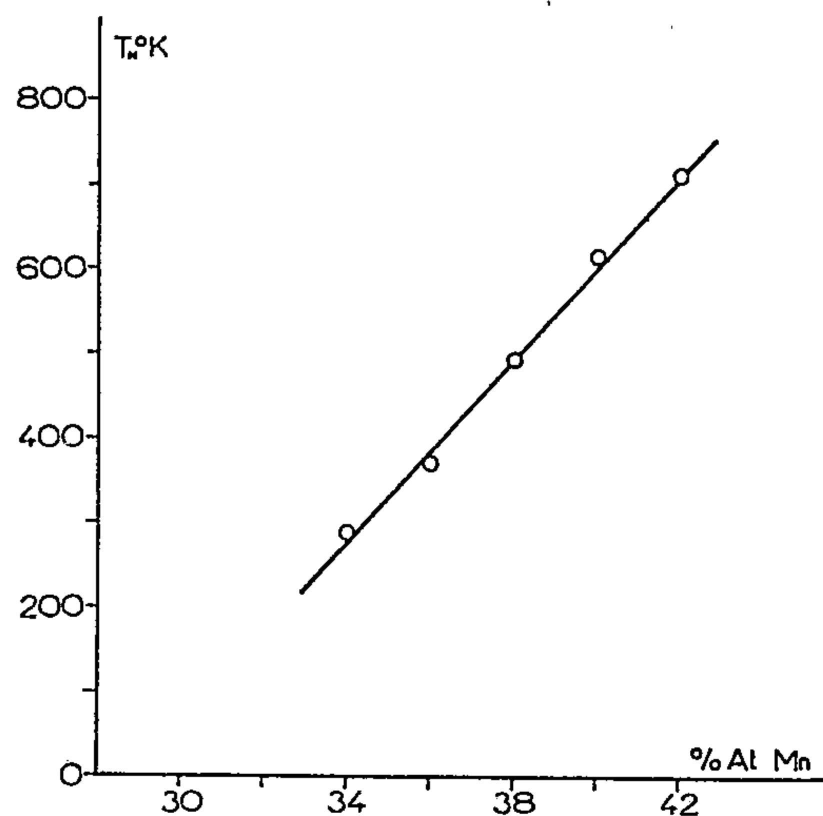


Fig. 2

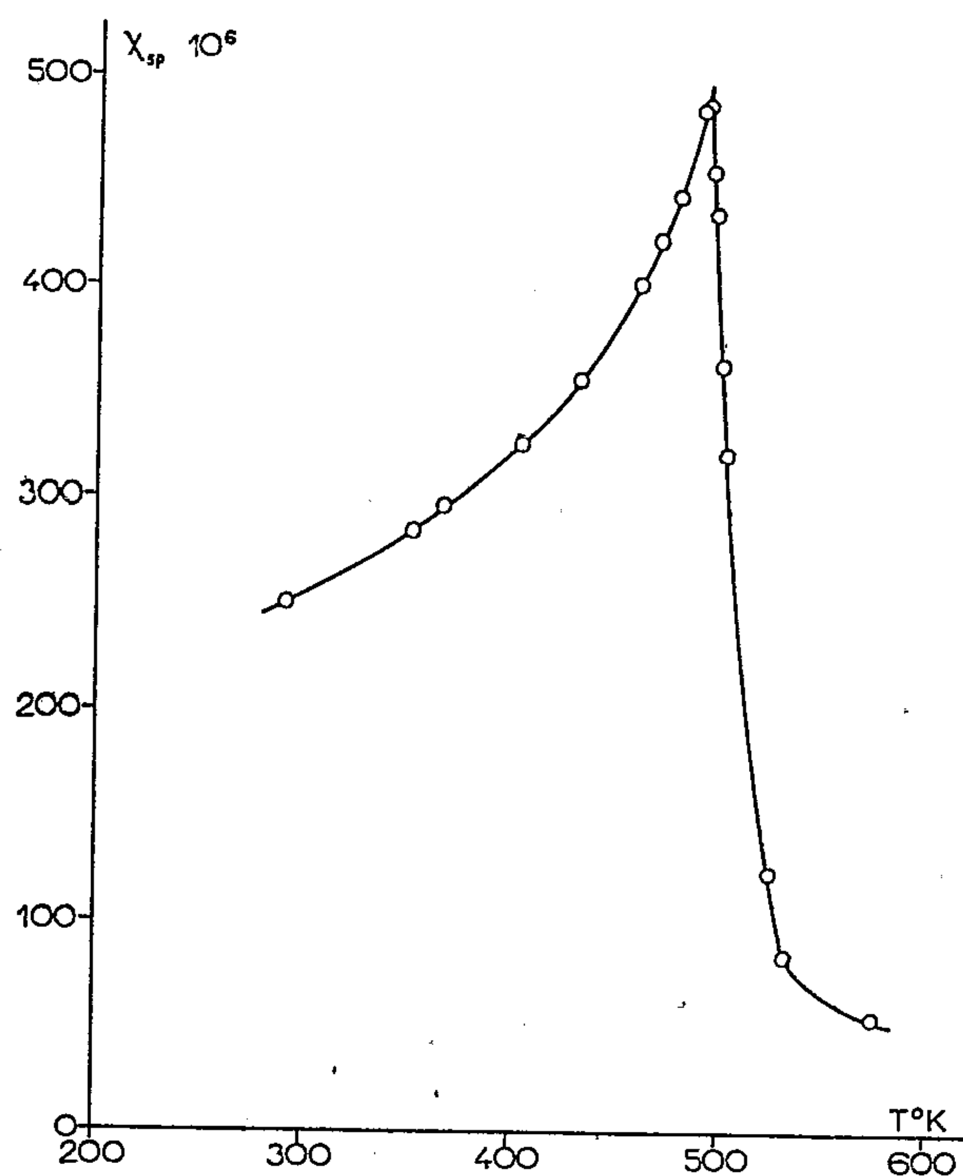


Fig. 3

Les courbes de la figure 1 sont reproductibles dans les intervalles de température où elles sont tracées. Le composé $Mn_{42}Pd_{58}$ fait exception à cette règle : le maximum du χ étant situé entre 400 et 500°C, il a été nécessaire de procéder de la manière suivante : Entre deux mesures succes-

sives, l'échantillon est trempé de 750°C dans un mélange d'eau et de glace, puis porté rapidement à la température de mesure T, l'équilibre thermique four-substance s'établissant au bout de 6 mn environ. A la température T, la susceptibilité croît linéairement en fonction du temps t (même en l'absence de champ). Une extrapolation à $t \simeq 0$ donne une valeur initiale du χ avec une erreur inférieure au pour-cent.

2. *Échantillons refroidis lentement après la fusion.* — Les courbes de χ en fonction de T ont des maximums plus aplatis aux environs de T_N, ce qui suggère des fluctuations de la concentration autour des valeurs x respectives. Après un recuit de quelques heures entre 400 et 500°C, on peut induire dans ces échantillons des aimantations thermorémanentes [3] par un refroidissement dans un champ magnétique H depuis 450°C jusqu'à 20°C. Soit σ_0 (450°, H, 20°) l'aimantation ainsi obtenue, mesurée à l'ambiante, après stabilisation par un champ opposé — H. Les courbes inférieures de la figure 1 représentent la destruction de σ_0 par des échauffements successifs à des températures croissantes. σ désignant l'aimantation qui subsiste à l'ambiante après chaque échauffement, σ_0/σ tend vers zéro aux environs de T_N pour chacun des alliages $Mn_{36}Pd_{64}$, $Mn_{38}Pd_{62}$ et $Mn_{40}Pd_{60}$. Dans les échantillons trempés de 1200°C, puis recuits pendant quelques heures à 450°C, les aimantations rémanentes, obtenues dans les mêmes conditions, étaient à peine supérieures aux erreurs de mesure.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) GRUBE et WINKLER, *Z. Elektrochem.*, 42, 1936, p. 815.

(2) BURGER, WENDLING et WUCHER, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 427.

(3) L. NÉEL, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99.

(*Laboratoire Pierre Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Stabilité globale d'un asservissement échantillonné et quantifié.* Note (*) de MM. **Gérard Senouillet** et **Pierre Guichet**, transmise par M. Charles Camichel.

Considérant un asservissement du deuxième ordre, échantillonné et quantifié, les auteurs montrent que la condition de stabilité de ce système est la même que celle du système échantillonné linéaire équivalent.

Soit le système linéaire (*fig.* 1). Il est formé d'un élément continu de fonction de transfert $K/[p(1+\tau p)]$, d'un élément échantillonneur de période Ts et d'un circuit bloqueur-débloqueur de tension H_0, maintenant les valeurs des impulsions constantes entre deux instants d'échantillonnage.

L'équation différentielle reliant l'entrée m à la sortie c de l'élément continu est

$$\frac{d^2c}{dt^2}+\frac{1}{\tau}\frac{dc}{dt}=\frac{K}{\tau}m.$$

En considérant deux instants d'échantillonnage consécutifs kTs et $(k+1)\,Ts$, la relation entre les valeurs de c à ces instants peut être facilement mise en évidence par les vecteurs

$$\overrightarrow{c(kTs)}=\begin{vmatrix} c(kTs) \\ \dfrac{dc}{dt}(kTs)\end{vmatrix},\qquad \overrightarrow{c((k+1)Ts)}=\begin{vmatrix} c((k+1)Ts) \\ \dfrac{dc}{dt}((k+1)Ts)\end{vmatrix}.$$

On trouve

$$(1)\qquad \overrightarrow{c((k+1)Ts)}=\begin{Vmatrix} 1 & \tau\left(1-e^{-\frac{Ts}{\tau}}\right) \\ 0 & e^{-\frac{Ts}{\tau}}\end{Vmatrix}\overrightarrow{c(kTs)}+m(k)\begin{vmatrix} k\left[Ts-\tau\left(1-e^{-\frac{Ts}{\tau}}\right)\right] \\ k\left(1-e^{-\frac{Ts}{\tau}}\right)\end{vmatrix}.$$

En indiquant par $m(kTs)^*$, la valeur de $m(kTs)$ juste après l'échantillonnage à l'instant kTs, on a

$$(2)\qquad m(kTs)^*=-c(kTs)+r(kTs).$$

Pour l'élément continu, c'est la valeur de $m(kTs)^*$ qui intervient pour déterminer la valeur de $c((k+1)\,Ts)$. D'où

$$(3)\qquad \overrightarrow{c((k+1)Ts)}=\begin{Vmatrix} 1-k\left[Ts-\tau\left(1-e^{-\frac{Ts}{\tau}}\right)\right] & \tau\left(1-e^{-\frac{Ts}{\tau}}\right) \\ -k\left(1-e^{-\frac{Ts}{\tau}}\right) & e^{-\frac{Ts}{\tau}}\end{Vmatrix}\overrightarrow{c(kTs)} + r(kTs)\begin{vmatrix} k\left[Ts-\tau\left(1-e^{-\frac{Ts}{\tau}}\right)\right] \\ k\left(1-e^{-\frac{Ts}{\tau}}\right)\end{vmatrix}$$

qui peut s'écrire

$$(4)\qquad \overrightarrow{c((k+1)Ts)}=\|\psi_{(Ts)}\|\times\overrightarrow{c(kTs)}+r(kTs)\overrightarrow{V(Ts)}.$$

Pour que ce système soit stable, c'est-à-dire que pour une entrée $r(t)$ finie, la sortie $c(t)$ soit finie, il faut et il suffit que les valeurs propres de la matrice $\psi(\mathrm{T}s)$ soient inférieures à 1 en module.

Considérons maintenant le système dans lequel on introduit des éléments quantifieurs (*fig.* 2), de caractéristique indiquée figure 3.

Soient $f(c)$ et $f(r)$, les valeurs de sortie des éléments quantifieurs et $\overline{c(k\mathrm{T}s)}$ et $\overline{(dc/dt)(k\mathrm{T}s)}$, les composantes du vecteur dans le système quantifié.

L'équation (2) devient

$$(5)\qquad m(k\mathrm{T}s)^{*} = -f[\overline{c(k\mathrm{T}s)}] + f[r(k\mathrm{T}s)].$$

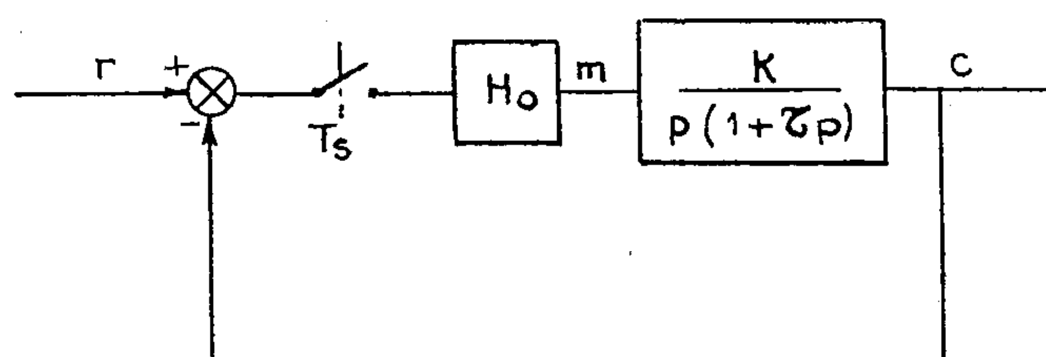


Fig. 1.

On pose

$$f[\overline{c(k\mathrm{T}s)}] = \overline{c(k\mathrm{T}s)} + a(k\mathrm{T}s),$$
$$f[r(k\mathrm{T}s)] = r(k\mathrm{T}s) + b(k\mathrm{T}s),$$

d'où l'équation (3) devient

$$(6)\qquad \overrightarrow{\overline{c((k+1)\mathrm{T}s)}} = \begin{Vmatrix} 1 & \tau\left(1-e^{-\frac{\mathrm{T}s}{\tau}}\right) \\ 0 & e^{-\frac{\mathrm{T}s}{\tau}} \end{Vmatrix} \overrightarrow{\overline{c(k\mathrm{T}s)}} + [-\overline{c(k\mathrm{T}s)} + r(k\mathrm{T}s) - a(k\mathrm{T}s) + b(k\mathrm{T}s)] \times \begin{vmatrix} k\left[\mathrm{T}s - \tau\left(1-e^{-\frac{\mathrm{T}s}{\tau}}\right)\right] \\ k\left(1-e^{-\frac{\mathrm{T}s}{\tau}}\right) \end{vmatrix},$$

soit

$$(7)\qquad \overrightarrow{\overline{c((k+1)\mathrm{T}s)}} = \|\psi_{\mathrm{T}s}\| \times \overrightarrow{c(k\mathrm{T}s)} + \sigma(k\mathrm{T}s)\,\overrightarrow{\mathrm{V}(\mathrm{T}s)} + [b(k(\mathrm{T}s) - a(k\mathrm{T}s)] \times \overrightarrow{\mathrm{V}(\mathrm{T}s)}.$$

$a(k\mathrm{T}s)$ et $b(k\mathrm{T}s)$ sont la différence entre les grandeurs quantifiées et les grandeurs non quantifiées à l'instant $k\mathrm{T}s$. On ne peut connaître facilement qu'une limite supérieure de cette différence. Dans le cas considéré, q_r et q_c représentant les quantums, cette limite est égale à $(q_r + q_c)/2$.

Donc, on peut considérer le vecteur perturbation :

$$(8)\qquad \overrightarrow{\mathrm{R}(k\mathrm{T}s)} = \frac{q_r + q_c}{2}\,\overrightarrow{\mathrm{V}(\mathrm{T}s)}.$$

L'équation (7) devient

$$\overrightarrow{c((k+1)\mathrm{T}s)} = \psi(\mathrm{T}s) \times \overrightarrow{c(k\mathrm{T}s)} + r(k\mathrm{T}s)\,\overrightarrow{\mathrm{V}(\mathrm{T}s)} + \overrightarrow{\mathrm{R}(k\mathrm{T}s)}. \tag{9}$$

$\overrightarrow{\mathrm{R}\,(k\mathrm{T}s)}$ étant limité, la condition de stabilité du système échantillonné et quantifié est la même que pour le système échantillonné linéaire équivalent.

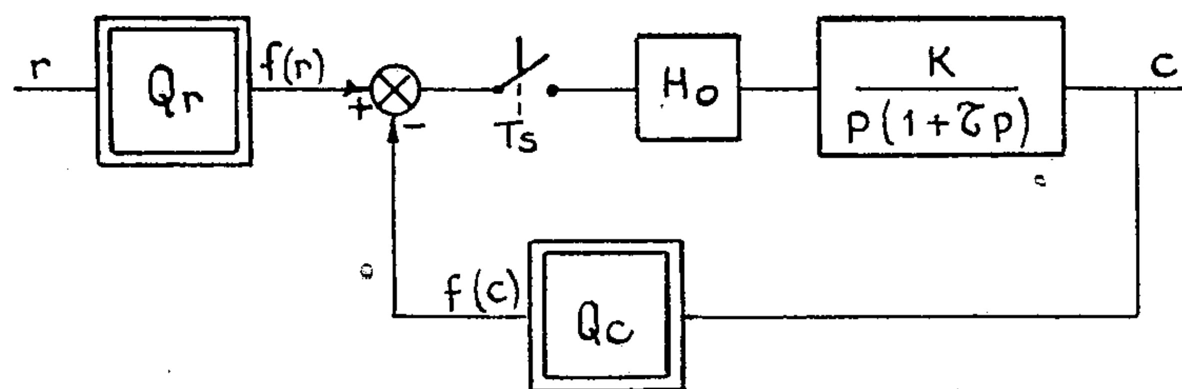


Fig. 2.

On vient de démontrer que lorsqu'un système échantillonné est stable, le système échantillonné et quantifié est lui aussi stable (un système étant dit stable lorsque pour une entrée finie, la sortie est finie).

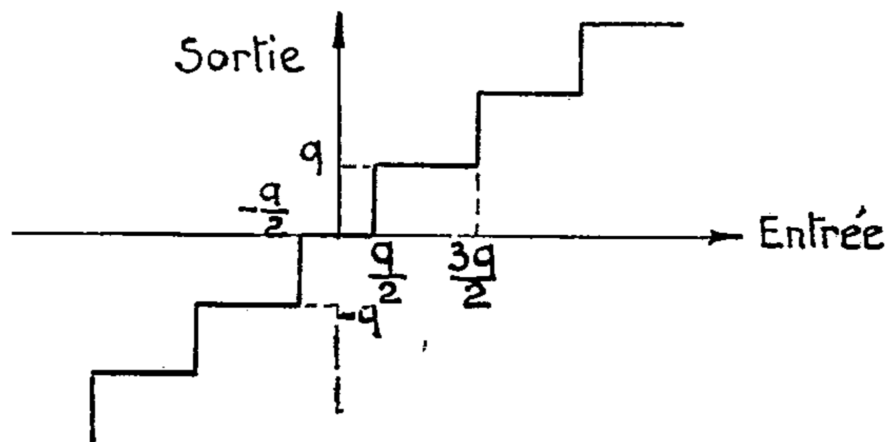


Fig. 3.

Le raisonnement peut être étendu à des systèmes ayant des fonctions de transfert d'un ordre plus élevé et des quantifieurs placés en d'autres endroits de la chaîne.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) G. SENOUILLET et P. GUICHET, *Étude de la stabilité d'un asservissement échantillonné et quantifié*, Conférence à la Société française des Radioélectriciens le 31 mai 1960.

(2) R. KALMAN et J. BERTRAM, *A unified approach to the theory of Sampling Systems* (*J. Franklin Inst.*, 1959).

(3) J. BERTRAM, *The effect of quantization in Sampled Data Control Systems*, Department of Electrical Engineering Columbia University, November 15, 1957.

(*S. T. C. A. N., Paris, Laboratoire de Génie électrique de l'E. N. S. E. H. T.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Diffraction de Fresnel par le bord d'un écran : cas d'un faible défaut de mise au point en Microscopie électronique.* Note (*) de M. **Charles Fert** et Mme **Arlette Laffitte**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les franges de diffraction de Fresnel qui apparaissent sur le bord d'un écran, par défaut de mise au point en Microscopie électronique, ne peuvent être interprétées en supposant un bord d'écran net. L'hypothèse d'une zone de transition, au voisinage du bord de l'écran, donne une description correcte des phénomènes observés.

L'observation des franges de diffraction de Fresnel, en présence d'un faible défaut de mise au point, est devenue une méthode courante pour contrôler la correction d'astigmatisme de l'objectif d'un microscope électronique. Le bord d'écran est habituellement le périmètre d'un trou dans une pellicule de carbone. La figure de diffraction est décrite comme celle d'un demi-plan semi-transparent et déphasant.

L'aspect des franges observées est bien connu; en particulier, il existe une différence très nette suivant que l'excitation de l'objectif est plus grande (surfocalisation, diagramme réel) ou plus faible (sous-focalisation, diagramme virtuel) que celle qui correspond à la mise au point.

D'une manière plus précise :

— pour des conditions courantes, on observe un liseré brillant en sous-focalisation, une frange sombre détachée du bord de l'écran en surfocalisation;

— pour une meilleure cohérence de l'éclairement de l'objet, on aperçoit plusieurs franges, particulièrement dans la zone libre du demi-plan, mais ces franges sont plus contrastées en sous-focalisation ([1]).

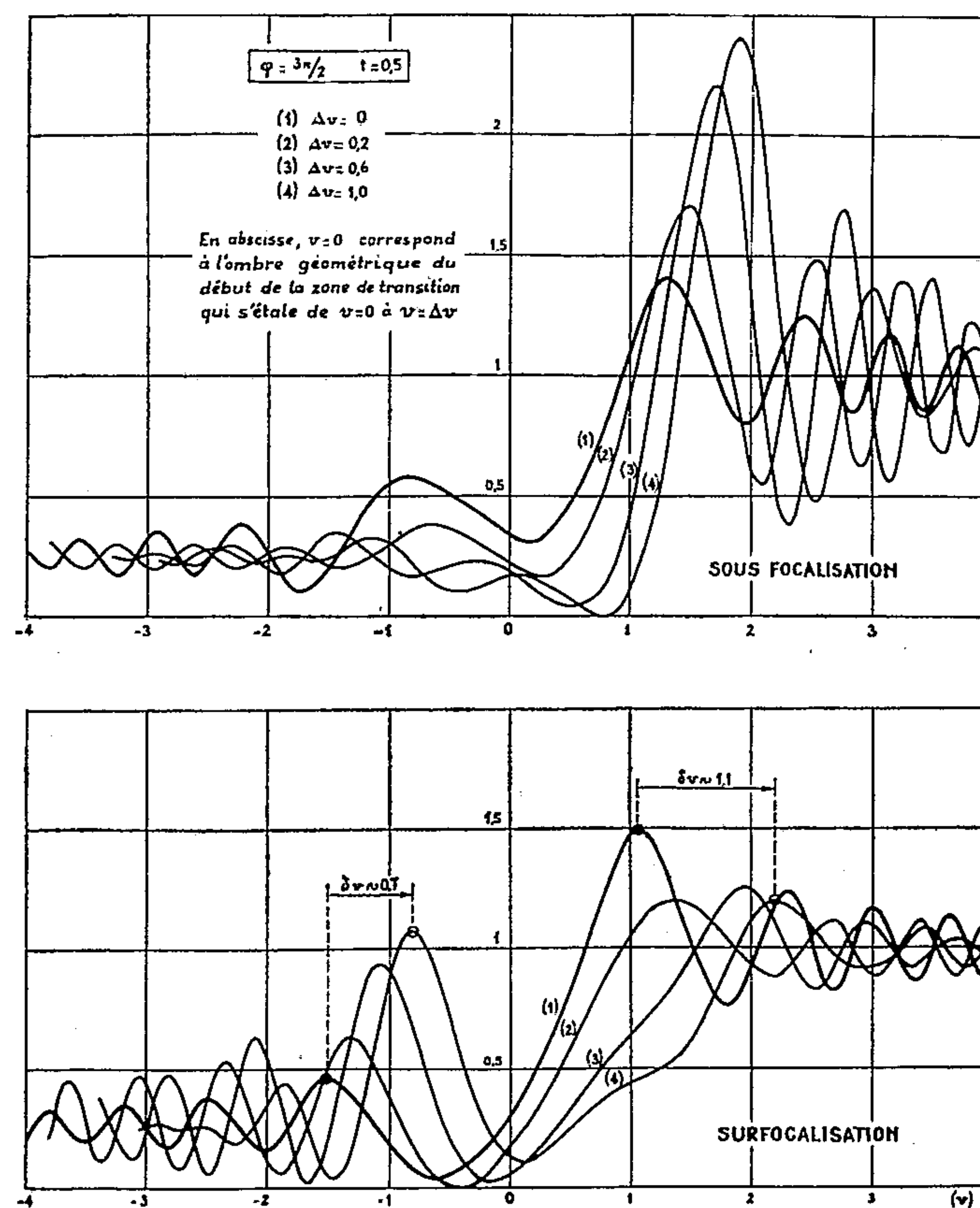
Le calcul, classique en Optique, de la répartition de l'éclairement dans un tel système de franges a été fait par différents auteurs ([2]) : ce calcul ne permet pas de comprendre la très grande différence d'aspect, que nous venons de rappeler, entre les diagrammes réels et virtuels.

A notre connaissance, aucune interprétation n'en a été donnée. Nous proposons la suivante, qui rend compte des phénomènes observés.

En Optique électronique, il n'existe pas de bord d'écran net. D'une part, les distances interatomiques sont plusieurs dizaines de fois plus grandes que la longueur d'onde associée au faisceau d'électrons, dans un microscope électronique ($\lambda = 0{,}04$ Å pour des électrons de 86 keV). D'autre part, il est vraisemblable que le bord d'un film de carbone ne se termine pas brutalement, mais par une zone de transition d'épaisseur décroissante ([3]).

Par suite, le calcul des franges doit être fait en substituant l'hypothèse d'une zone de transition, de largeur Δx, à celle d'une discontinuité.

Le paramètre essentiel n'est pas la largeur absolue Δx de la zone de transition, mais la valeur de $\Delta\varphi = \Delta x \sqrt{2/\lambda b}$ (λ, longueur d'onde associée aux électrons; b, défaut de mise au point) (4). En effet, si nous nous reportons à la théorie énoncée dans (2), l'existence d'une zone de transition se traduit par le fait que la longueur de l'arc $\mathrm{OM} = \varphi = x\sqrt{2/\lambda b}$, qui caractérise la position du bord de l'écran par rapport au point d'obser-



vation, varie de $\Delta\varphi$ sur la largeur de cette zone de transition. Le bord de l'écran pourra être considéré comme une véritable discontinuité si $\Delta\varphi \ll 1$.

Par suite, *pour le même bord d'écran* (même valeur de Δx), la zone de transition interviendra pour de faibles valeurs de b (faible défaut de mise au point en Microscopie électronique), tandis qu'on pourra négliger son existence pour les grandes valeurs de b.

A titre d'exemple, la figure montre le résultat du calcul pour un écran caractérisé par $t = 0{,}5$, $\varphi = 3\pi/2$, et différentes valeurs de $\Delta\varphi$ (5). Pour un écran donné, $\Delta\varphi = 1$ correspond à la défocalisation la plus faible, $\Delta\varphi = 0$ à une très grande valeur de b.

Cette figure met bien en évidence les caractères, rappelés ci-dessus, des franges observées : meilleur contraste des franges dans la zone libre de

l'écran en sous-focalisation; à faible cohérence, prédominance d'un liseré brillant en sous-focalisation, d'une frange noire en surfocalisation.

On note enfin qu'en surfocalisation, l'intervalle entre la première frange brillante intérieure et la première frange brillante extérieure augmente lorsque b diminue (*fig.* 1); c'est bien ce qui est observé lorsqu'on mesure l'intervalle qui sépare, en surfocalisation, la frange brillante et *le milieu de la frange sombre voisine du bord de l'écran*, intervalle pour lequel on admet habituellement ([6]) une valeur de l'ordre de $\sqrt{\lambda b}$, supérieure à celle que prévoit la théorie dans le cas d'un bord d'écran net.

Nous avons calculé les figures de diffraction correspondant à une série de valeurs de t et de φ ([7]) : leur examen confirme les conclusions énoncées sur le cas particulier de la figure.

Il est intéressant d'évaluer la largeur Δx de la zone de transition dont il est nécessaire d'admettre l'existence. Une zone de transition de 30 Å suffit pour expliquer que, même pour une défocalisation aussi importante que 240 μ ($\Delta\rho = 0,15$), on observe encore une différence nette entre le diagramme expérimental et le diagramme correspondant à $\Delta x = 0$. Une telle valeur de Δx est très naturelle si l'on remarque que l'épaisseur d'une lame de carbone telle que $\varphi = 3\pi/2$ est supérieure à 400 Å. Par ailleurs, une telle zone de transition se traduira, à la mise au point, par un dégradé difficilement appréciable.

(*) Séance du 15 mai 1961.

([1]) *Voir* par exemple, les figures 12 et 13 de J. HILLIER et E. G. RAMBERG, *J. Appl. Phys.*, 18, 1947, p. 48-71, et la planche 1 de la *Thèse* de Mme FAGOT, Toulouse, 1960.

([2]) La méthode géométrique décrite par N. MARCHAND, J. FAGET et CH. FERT (*Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4135) se prête particulièrement à une discussion aisée des phénomènes.

([3]) Cette hypothèse avait déjà été avancée dans l'article cité dans la Note ([2]), mais sans vérification.

([4]) Dans le texte, nous adoptons les conventions posées dans l'article cité en ([2]), et *nous supposons, comme c'est le cas en Microscopie électronique, que* $a \gg b$, la distance a du diaphragme du condenseur à l'objet étant grande devant la défocalisation b.

([5]) Par raison de simplicité, nous avons supposé pour le calcul que l'épaisseur de la lame variait linéairement dans la zone de transition, qui se comporte ainsi comme un petit prisme. *D'autres hypothèses pourraient évidemment être essayées*, mais l'allure des phénomènes observés expérimentalement est déjà bien retrouvée dans l'hypothèse d'une zone de transition linéaire.

([6]) M. E. HAINE et T. MULVEY, *J. Scient. Inst.*, 31, 1954, p. 326-332.

([7]) Les calculs ont été effectués par Mlle Fernandez, à l'Institut de Calcul numérique de Toulouse.

SPECTROSCOPIE. — *Déplacement de la raie 2 537 Å du mercure par l'hydrogène et le deutérium.* Note (*) de MM. **Raoul Granier, Frédéric Schuller** et **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

Mise en évidence d'une différence de comportement entre l'hydrogène et le deutérium, utilisés comme perturbateurs de la raie de résonance du mercure. Cet effet peut être expliqué par une théorie quantique faisant intervenir la masse réduite.

Des déplacements de raies spectrales vers les grandes fréquences furent observés en absorption par de nombreux auteurs ([1]). Mais un tel sens de déplacement ne peut être expliqué par la théorie classique de Weisskopf-Lindholm.

Une théorie quantique récente ([2]) fait intervenir, outre le potentiel attractif en $-b/r^6$, un potentiel répulsif à courte distance; dans cette théorie apparaît un terme contribuant au déplacement vers les grandes fréquences; ce terme est inversement proportionnel à la masse réduite du couple; on conçoit alors que les déplacements bleus aient été observés exclusivement avec des perturbateurs légers : hydrogène ou hélium.

Nous nous sommes proposés de mettre mieux en évidence cet effet de masse en comparant le déplacement de la raie 2 537 Å du mercure perturbée par l'hydrogène puis par le deutérium. Le potentiel d'interaction étant le même dans les deux cas, une différence de comportement ne peut provenir que de la différence de masse.

Nos mesures portent sur le deutérium à des densités comprises entre 1 et 250 Amagats. Les températures, choisies pour avoir une densité de vapeur de mercure convenable, s'échelonnent entre 40 et 90°C. Nous travaillons en absorption, avec comme source une lampe à hydrogène du type Chalonge et comme appareil dispersif un spectrographe Hilger ayant un pouvoir de résolution théorique de 48 000 et une dispersion de 6 Å/mm.

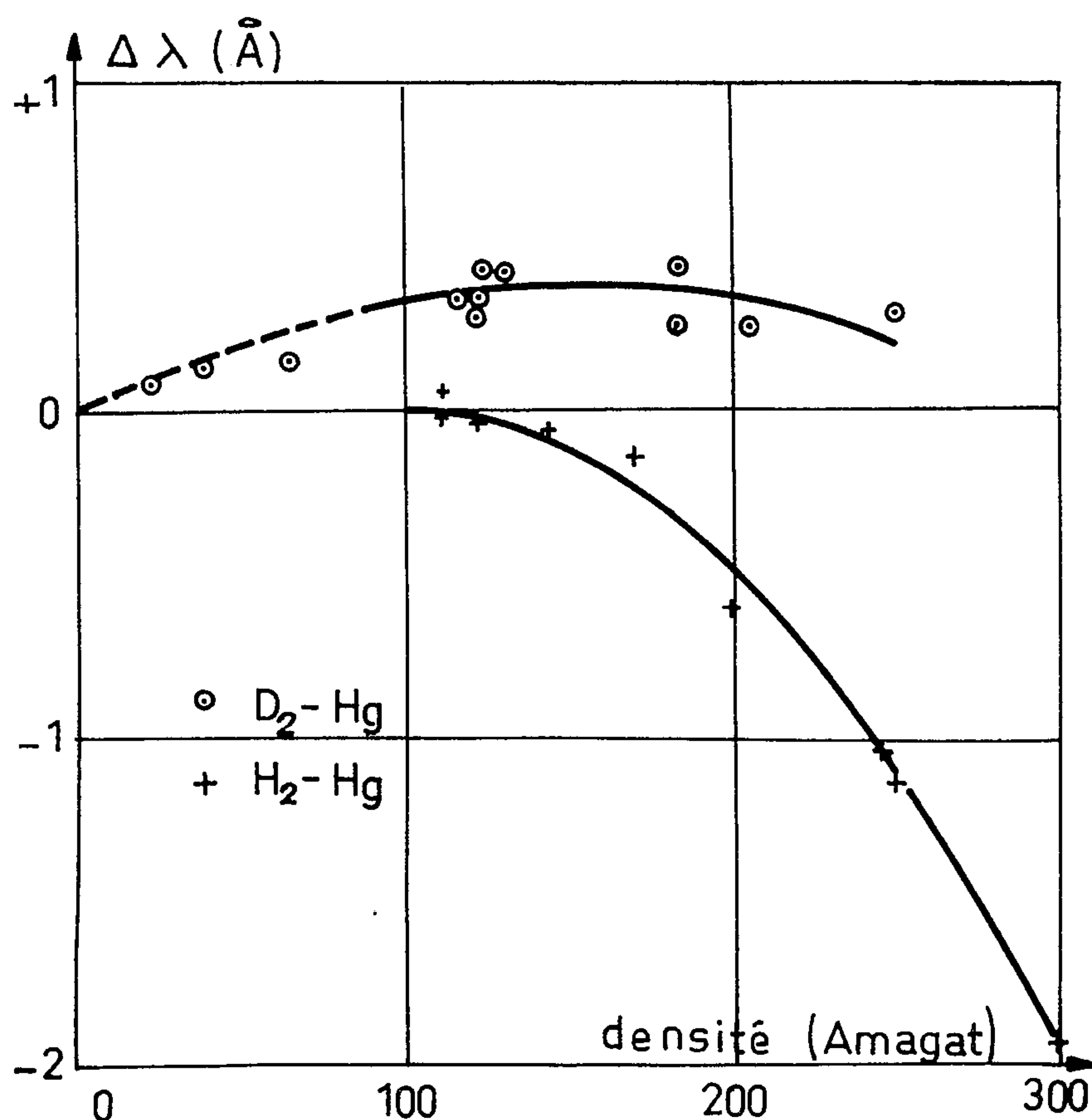
Pour l'hydrogène, nous avons obtenu des résultats en bon accord avec ceux de J. Robin ([3]) au-delà de 100 Amagats environ, et en deçà nous avons effectué des mesures aussi soignées que possible; mais, par suite du manque de dispersion de notre spectrographe, nous n'avons pu atteindre à une précision suffisante dans la détermination du déplacement qui est peu important. Cependant d'après d'anciennes valeurs de Füchtbauer ([4]) il semble qu'il y ait, aux très faibles densités, un déplacement vers les faibles fréquences.

La figure ci-contre traduit clairement la différence de comportement de l'hydrogène et du deutérium. Au-delà de 100 Amagats les déplacements sont de sens contraire. Nous notons également l'existence d'un maximum pour le déplacement rouge et nous nous proposons de poursuivre ces mesures à plus haute densité afin d'observer éventuellement une inversion du sens de ce déplacement.

Dans la théorie proposée ([2]) on suppose que le déplacement s'exprime par la somme de deux termes. L'un lié au potentiel attractif est donné à basse pression par la théorie des chocs binaires, il peut se mettre sous la forme simple :

$$D_{\text{attr}} = -\alpha n, \tag{1}$$

où n est la densité numérique et α un facteur qui dépend de b; il faut remarquer toutefois que ce terme n'est plus suffisant aux densités supé-



rieures à 100 Amagats, les interactions multiples n'étant plus négligeables. L'autre lié au potentiel répulsif pour lequel dans ([2]) on propose l'expression

$$D_{\text{rep}} = +4\pi^{\frac{3}{2}} \frac{b}{\sigma^4} n \left[\frac{1}{\left(1 + \frac{L}{\lambda}\right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{\lambda^2}{L} e^4 \tag{2}$$

(où σ est la somme des rayons des deux atomes) qu'on peut supposer valable à plus haute densité du fait du faible rayon d'action des forces qu'on fait intervenir. Dans (2), L mesure le rayon d'action du potentiel répulsif [pour sa définition exacte *voir* ([2])]. On voit que D_{rep} est, en gros, proportionnel au carré de la longueur d'onde moyenne λ de de Broglie

du mouvement des atomes, donc inversement proportionnel à la masse réduite du couple.

Dans le cas de l'hydrogène, on doit admettre que le terme répulsif l'emporte sur le terme attractif, la résultante donnant un déplacement vers les grandes fréquences. Mais, en substituant du deutérium à l'hydrogène, on diminue de moitié le terme répulsif et le déplacement résultant peut changer de sens. Qualitativement, il semble donc que les résultats expérimentaux s'inscrivent correctement dans le cadre de la nouvelle théorie. Cependant, pour effectuer une vérification quantitative, des mesures très précises seraient nécessaires dans la région des basses densités dans laquelle seuls les chocs binaires interviennent.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) S. Y. CH'EN et M. TAKEO, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 20; J. ROBIN, *J. des Recherches du C. N. R. S.*, 47, 1959, p. 89; H. DE KLUIVER, *Thèse*, Amsterdam, 1959.

(2) F. SCHULLER et B. VODAR, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1997.

(3) J. ROBIN, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1491.

(4) C. FÜCHTBAUER, G. JOOS et O. DINKELACKER, *Ann. Phys.*, 71, 1923, p. 204.

(Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Constantes de force du trichlorure de phosphore.* Note (*) de M. **Vincenzo Lorenzelli**, présentée par M. Jean Lecomte.

Spectre d'absorption du trichlorure de phosphore, à l'état gazeux, dans l'infrarouge lointain. Calcul des constantes de force de la molécule selon un modèle pyramidal de symétrie C_{3v}.

A. Dans un travail précédent ([1]), nous avons publié le spectre d'absorption du trichlorure de phosphore à l'état gazeux dans l'infrarouge lointain, entre 20 et 45 μ, obtenu à l'aide d'un spectrographe à réseau à grand pouvoir de résolution.

L'étude du contour des bandes d'absorption nous a permis de mettre en évidence, dans les bandes de 504 et 252 cm^{-1}, une structure avec trois branches P, Q, R, qui correspond parfaitement à ce qu'on peut prévoir pour une oscillation parallèle à l'axe ternaire d'un rotateur symétrique. On les a donc attribuées aux vibrations ν_1 et ν_2 de type A pour le groupe de points C_{3v}, auquel appartient cette molécule. De même l'enveloppe symétrique de la bande de 482 cm^{-1} s'accorde avec la structure d'une bande perpendiculaire pour le même type de rotateur : on confirme aussi l'attribution de l'oscillation fondamentale ν_3.

La fréquence fondamentale ν_4, qui avait été déjà mesurée par O'Loane ([2]) et par Davis et Oetjen ([3]) vers 189 cm^{-1}, à l'état liquide, sort de notre domaine. Elle se manifeste par une bande centrée vers 395 cm^{-1}, qui représente le premier harmonique $2\nu_4$. Cette position nous a conduit à accepter pour ν_4, à l'état de vapeur, une valeur un peu plus élevée, c'est-à-dire 198 cm^{-1}.

Ces résultats, obtenus à l'état gazeux et avec un spectrographe de haute précision, nous permettent de calculer les constantes de force de la molécule.

B. L'étude par les microondes ([4]) a confirmé, pour le trichlorure de phosphore, une structure pyramidale symétrique du type YX_3, avec un angle $\alpha = \widehat{XYX} = 100^{\circ}\,6' \pm 20'$, et une distance $Y - X = 2{,}043 \pm 0{,}003$ Å. La molécule possède donc six modes de vibration dont deux doublement dégénérés : soit quatre fréquences actives à la fois en Raman et en infrarouge. La fonction potentielle la plus générale correspondante à la symétrie de la molécule est une fonction à six constantes, développée par Rosenthal ([5]) : malheureusement, la masse des atomes P et Cl étant trop grande, on ne peut pas espérer déceler des déplacements isotopiques, ni de résoudre, même avec une très bonne résolution, la structure de vibration-rotation. On perd ainsi les deux moyens, qui seuls peuvent permettre de déterminer les deux constantes de force additionnelles.

Nous avons employé une fonction potentielle à quatre constantes, développée par Howard et Wilson ([6]), qui s'écrit, selon les notations d'Herzberg ([7]) :

$$2V = k_1(Q_{12}^2 + Q_{13}^2 + Q_{14}^2) + 2k_1'(Q_{12}Q_{13} + Q_{12}Q_{14} + Q_{13}Q_{14})$$
$$+ k_\delta(\delta_{23}^2 + \delta_{24}^2 + \delta_{34}^2) + 2k_\delta'(\delta_{23}\delta_{24} + \delta_{23}\delta_{34} + \delta_{24}\delta_{34}),$$

où Q_{ij} est la variation de longueur de la liaison entre les atomes i et j, indiquant l'atome Y par 1 et les trois atomes X par 2, 3 et 4. δ_{ij} représente la variation de l'angle $\widehat{XYX}$.

Nos résultats se résument dans le tableau suivant.

	Fréquence (cm⁻¹).		Constantes de force ($\times 10^{-5}$ dynes/cm).
ν_1(A)............	504	k_1...............	20,7
ν_2(A)............	252	k_1'...............	1,69
ν_3(E)............	482	k_δ/l^2............	3,36
ν_4(E)............	198	k_δ'/l^2............	0,413

Les constantes sont évidemment différentes de celles qu'on peut calculer à partir des fréquences obtenues par Davis et Oetjen, en infrarouge, à l'état liquide, ou des fréquences Raman, à l'état liquide, données par Kohlrausch ([8]).

On doit remarquer, à cet égard, que k_1 et k_δ/l^2 (qui se relient dans une représentation en coordonnées symétriques à des variations des distances X — Y) sont très peu affectées par le changement d'état d'agrégation, tandis que les deux constantes de déformation angulaire k_1' et k_δ'/l^2, et surtout la deuxième, semblent s'en ressentir beaucoup plus. De toute façon, nos constantes, calculées à partir de fréquences de vibration très précises de la molécule sans perturbations, nous semblent sans doute à préférer.

(*) Séance du 15 mai 1961.

([1]) V. Lorenzelli et K. D. Möller, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1980.
([2]) J. K. O'Loane, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 669.
([3]) P. W. Davis et R. A. Oetjen, *J. Molecular Spectroscopy*, 2, 1958, p. 253; P. W. Davis, *Univ. Microfilm* 12017, *Dissert. Ann Arbor*, Michigan, 1955.
([4]) P. Kisliuk et C. H. Townes, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1109.
([5]) J. E. Rosenthal, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 235.
([6]) J. B. Howard et E. B. Wilson, Jr, *J. Chem. Phys.*, 2, 1934, p. 630.
([7]) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*. II. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New-York, 1945.
([8]) K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal-Raman Effekt, Ergänzungsband*, 1931-1937, J. Springer, Berlin, 1938.

(*Département infrarouge, Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Mesure des constantes optiques de l'oxyacétate de béryllium, à partir du spectre de réflexion, entre* 650 *et* 900 cm^{-1}. Note (*) de M. **Claude Deloupy**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre de réflexion est interprété à l'aide d'une formule de dispersion de Drude à un seul terme, dont on détermine les différents paramètres par plusieurs méthodes. Les constantes optiques, calculées ensuite, sont ajustées de manière à obtenir une concordance satisfaisante entre le pouvoir réflecteur calculé et sa valeur expérimentale.

Nous avons utilisé pour notre étude, un monocristal d'oxyacétate de béryllium sous sa forme cubique, stable à la température ordinaire. La préparation et la cristallisation de ce corps, faciles et bien connues ([1]) ont été réalisées au laboratoire.

Son spectre de réflexion en lumière naturelle et sous incidence normale a été obtenu entre 500 et 1 700 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre spécialement adapté à l'étude des cristaux ([2]). Ce spectre est relativement simple et une bande, ayant son maximum à 792 cm^{-1}, se détache très nettement des autres; nous nous sommes proposé de déterminer les constantes optiques à son voisinage immédiat, c'est-à-dire entre 650 et 900 cm^{-1}.

Parmi les différentes méthodes de détermination des constantes optiques à partir du spectre de réflexion ([3]), ([4]), l'utilisation des formules de dispersion conduit à des résultats rapides et satisfaisants dans les cas simples et c'est à cette méthode que nous avons eu recours.

La bande de réflexion considérée étant simple et isolée, on peut représenter, à son voisinage, la constante diélectrique complexe ε, en fonction du nombre d'onde ν, par une formule de Drude à un seul terme, soit, avec les notations habituelles :

$$\varepsilon = (n - j\varkappa)^2 = n_0^2 + \frac{\rho}{\nu_0^2 - \nu^2 + jf\nu}, \tag{1}$$

d'où l'on déduit les relations de Ketteler-Helmholtz.

On peut choisir deux nombres d'onde ν_1 et ν_2 tels que $(\nu_0 - \nu_1) = (\nu_2 - \nu_0)$ et suffisamment éloignés de ν_0 pour qu'il soit possible de négliger les termes en $\varkappa^2$ et f^2, aussi bien dans l'expression habituelle du pouvoir réflecteur que dans les relations de Ketteler-Helmholtz. Dans ces conditions, les valeurs expérimentales $R(\nu_1)$ et $R(\nu_2)$ fournissent directement les valeurs $n(\nu_1) = n_1$ et $n(\nu_2) = n_2$, qui conduisent facilement aux deux relations suivantes :

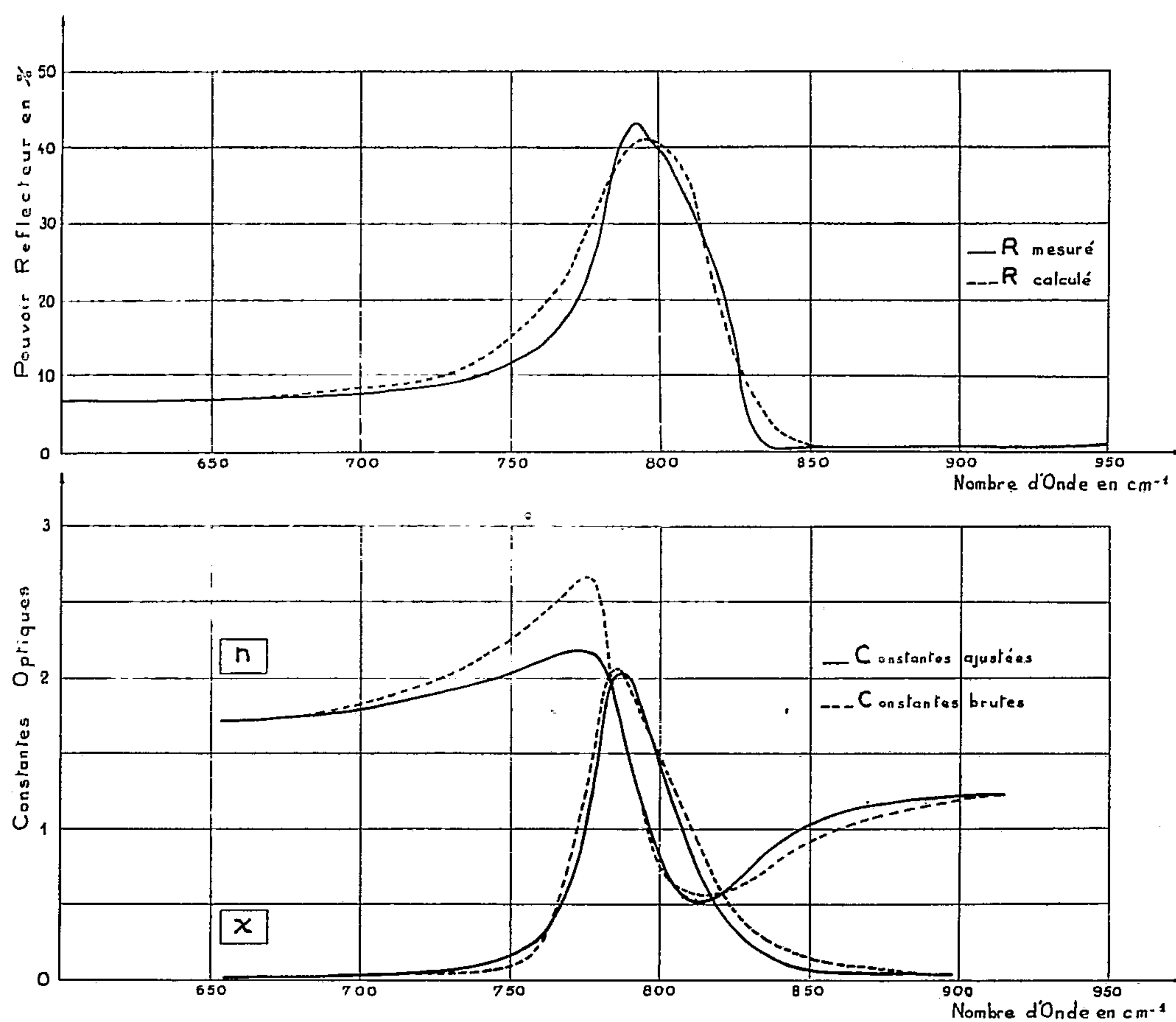
$$n_1^2 - n_2^2 = \frac{\rho}{\nu_0 - \nu_1}\left(\frac{1}{\nu_0 + \nu_1} + \frac{1}{\nu_0 + \nu_2}\right), \tag{2}$$

$$n_1^2 + n_2^2 = 2n_0^2 + \frac{2\rho}{(\nu_0 + \nu_1)(\nu_0 + \nu_2)}. \tag{3}$$

a. Ces relations (2) et (3), et celles qui résultent des propriétés des points particuliers de la courbe $R = f(\nu)$, permettent la détermination, souvent multiple, des différentes constantes de la formule de dispersion (1), ce que nous avons fait dans l'ordre suivant :

1° Les points d'inflexion de la courbe expérimentale $R = f(\nu)$ fournissent les nombres d'ondes ν_0 et ν_l, qui sont ceux des ondes transversales et longitudinales [5], [6], soit

$$\nu_0 = 782 \pm 3\ \text{cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_l = 823 \pm 5\ \text{cm}^{-1}.$$



2° En choisissant $\nu_1 = 650\ \text{cm}^{-1}$ et $\nu_2 = 914\ \text{cm}^{-1}$, la relation (2) nous donne

$$\rho = (1{,}5 \pm 0{,}2)\ 10^5\ \text{cm}^{-2}.$$

3° A l'aide des mêmes valeurs ν_1 et ν_2, la relation (3) fournit alors

$$n_0 = 1{,}43 \pm 0{,}04.$$

4° La relation $\rho/n_0^2 = \nu_l^2 - \nu_0^2$ [7], [8] permet une deuxième détermination de ρ soit

$$\rho = (1{,}4 \pm 0{,}3)\ 10^5\ \text{cm}^{-2}.$$

5° La formule de Havelock [9] fournit une deuxième détermination de ν_0, soit

$$\nu_0 = 781 \pm 2 \text{ cm}^{-1}.$$

6° La constante d'amortissement f peut s'obtenir en fonction de la valeur R (ν_0) [3]; nous avons trouvé

$$f = 24 \pm 8 \text{ cm}^{-1}.$$

7° De leur côté, des abaques représentant le pouvoir réflecteur calculé, au voisinage de ν_0, pour certaines valeurs (réduites) des constantes [6] conduisent aux valeurs suivantes :

$$\rho = 1,2.10^5 \text{ cm}^{-2} \quad \text{et} \quad f = 20 \text{ cm}^{-1}.$$

Elles sont moins précises, mais concordent avec les précédentes.

b. En adoptant les valeurs

$$\nu_0 = 781 \pm 2 \text{ cm}^{-1}, \qquad \rho = (1,5 \pm 0,2)\, 10^5 \text{ cm}^{-2},$$
$$f = 24 \pm 8 \text{ cm}^{-1}, \qquad n_0 = 1,43 \pm 0,04,$$

nous avons calculé les constantes optiques n et $\varkappa$: les valeurs brutes obtenues sont représentées en pointillés sur la figure, le pouvoir réflecteur calculé à partir de ces valeurs a été représenté en pointillé à côté du pouvoir réflecteur expérimental en trait plein.

La comparaison des deux permet de juger de la valeur de la méthode utilisée.

Il restait à ajuster les constantes optiques n et $\varkappa$ de façon à retrouver pour le pouvoir réflecteur calculé la valeur expérimentale. On obtient ainsi les valeurs corrigées de n et de $\varkappa$, représentées en traits pleins sur la figure.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) P. Pascal, *Chimie minérale*, IV, Masson, Paris, 1958.

(2) A.-M. Vergnoux et C. Deloupy, *Rev. Opt.*, 36, 1957, p. 20.

(3) F. Abelès et J.-P. Mathieu, *Ann. Phys.*, 3, 1958, p. 5.

(4) J. Vincent-Geisse et J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 794.

(5) C. Haas et J. A. A. Ketelaar, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 564.

(6) A. David, Dows et J. L. Hollenberg, *Tech. Report* n° 3, March 25, 1960, University of Southern California, Los Angelès.

(7) C. Haas et J.-P. Mathieu, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 492.

(8) C. Haas et D. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 707.

(9) F. R. S. Havelock, *Proc. Roy. Soc.*, A, 105, 1924, p. 488.

(*Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences, Montpellier, Hérault.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres infrarouges des acides gras à l'état solide dans la région* 700-900 cm^{-1}. Note (*) de M. **Roger Perron** et Mme **Jeanne Périchon**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude des bandes de rotation plane de la chaîne hydrocarbonée des acides gras saturés pairs, de 8 à 22 atomes de carbone, montre que le groupement carboxylique introduit de profondes perturbations dans les mouvements présentés par la même chaîne chez l'hydrocarbure correspondant, et que notamment apparaissent des mouvements inverses.

Chacun des acides gras saturés purs, à nombre pair d'atomes de carbone de C_8 à C_{22} (acides caprylique à béhénique), a été déposé par fusion et recristallisation, entre deux plaques de chlorure de sodium. Les spectres infrarouges ont alors été déterminés dans la région 700-900 cm^{-1}, où se situent les bandes de rotation plane, non recouvertes par d'autres bandes.

Dans les conditions opératoires adoptées (température ambiante, spectrophotomètre I. R. 5 Beckmann), nous n'avons observé qu'un nombre restreint de bandes, entre autres trois bandes principales, en dehors de la grande bande vers 720 cm^{-1}, propre généralement à tous les composés fortement hydrocarbonés.

Dans tous les cas, on observe que la bande centrale ne varie que faiblement en position avec la condensation en carbone, alors que les deux autres bandes tendent à se rapprocher quand la masse moléculaire croît (*fig.* 1).

Si l'on reporte la différence de nombres d'ondes (ou de longueurs d'onde $\Delta\lambda$) entre ces deux bandes, en fonction du nombre d'atomes de carbone des acides gras, on obtient une courbe qui semble pouvoir être assimilée à deux segments de droite, se coupant entre C_{14} et C_{16} (*fig.* 2).

Par ailleurs, il y a alternance d'intensités entre la bande centrale et les deux autres bandes, pour une variation de deux atomes de carbone dans la chaîne des acides gras.

Si l'on reporte les positions des différentes bandes de rotation plane qui ont pu être obtenues, sur un graphique reliant la condensation en carbone aux nombres d'ondes, comme l'a fait notamment R. G. Snyder [1] pour les hydrocarbures à masse moléculaire élevée, on obtient le diagramme représenté sur la figure 3.

Ce diagramme est très différent de celui des hydrocarbures et comporte en particulier des séries de bandes de courbure inverse.

Pour identifier les séries de bandes, nous avons considéré comme Snyder pour les hydrocarbures, les angles de décalage de phase $\varphi_{k,m}$ entre deux oscillateurs CH_2 adjacents, dans un système de m oscillateurs CH_2, k caractérisant les divers modes normaux de vibration, l'influence des groupes terminaux étant négligée.

On a alors

$$\varphi_{k,m} = \frac{k\pi}{m+1},$$

k variant par valeurs entières impaires (vibrations actives dans l'infrarouge), de 1 à m.

Pour les condensations en carbone envisagées, les seules égalités du rapport $k/(m+1)$ ont lieu entre les valeurs calculables pour C_8 ($m = 6$;

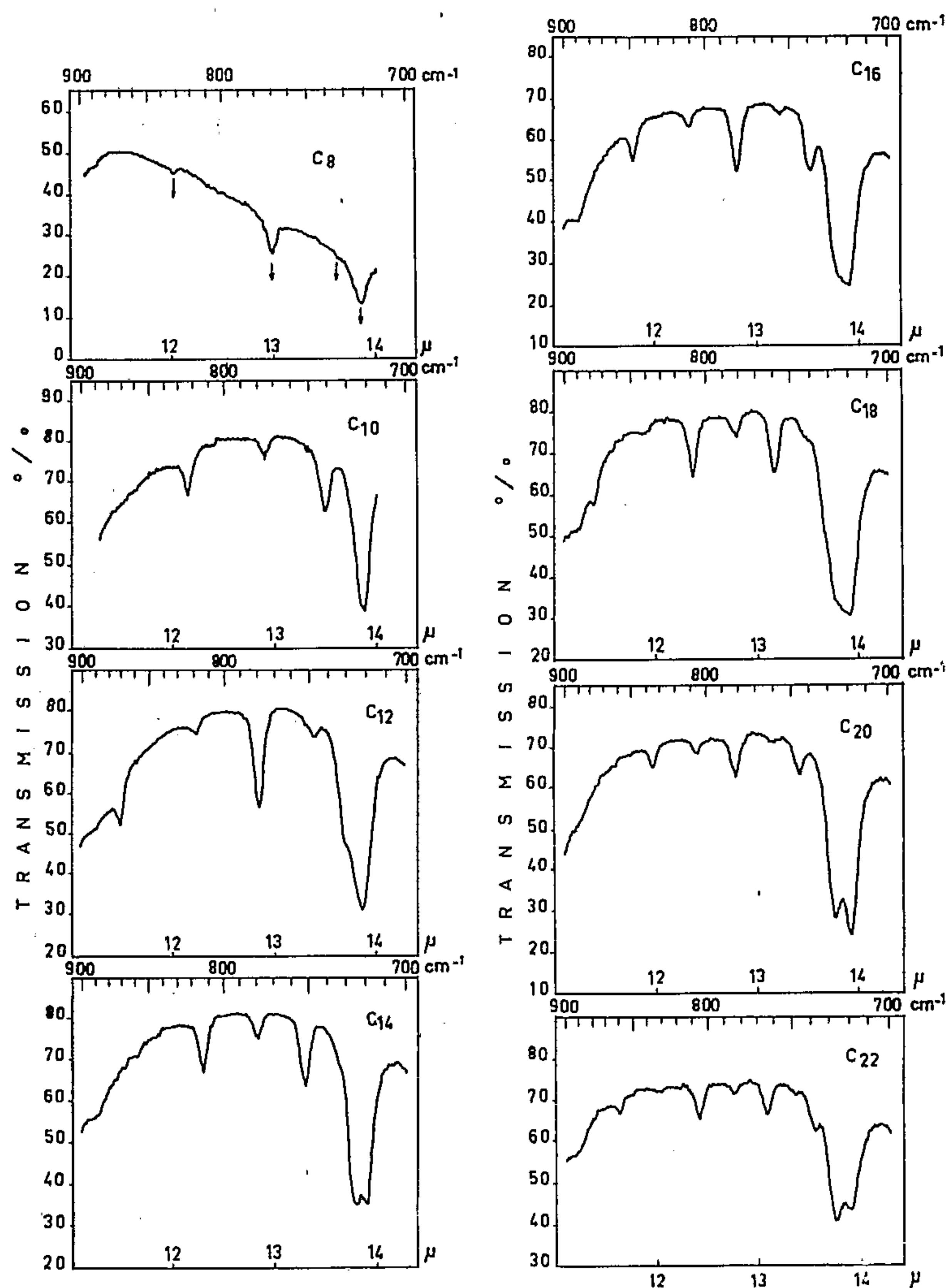


Fig. 1.

$k = 1, 3, 5$) et pour C_{22} ($m = 20$; $k = 3, 9, 15$), et entre celles de C_{10}($k = 3$), C_{16} ($k = 5$), et C_{22} ($k = 9$), les valeurs unitaires n'étant pas à considérer.

Nous avons pu ainsi attribuer aux séries de bandes du diagramme de la figure 3, les valeurs les plus probables de k qui y sont reportées.

Les valeurs $k = 1$ et $k = 3$, pour les deux séries de plus hautes fréquences, ont été adoptées en tenant compte du fait que les spectres de l'acide

stéarique obtenus à basse température (²) ne comportent pas non plus deux séries de bandes intermédiaires, qui auraient conféré les valeurs $k = 3$ et $k = 9$ aux séries envisagées.

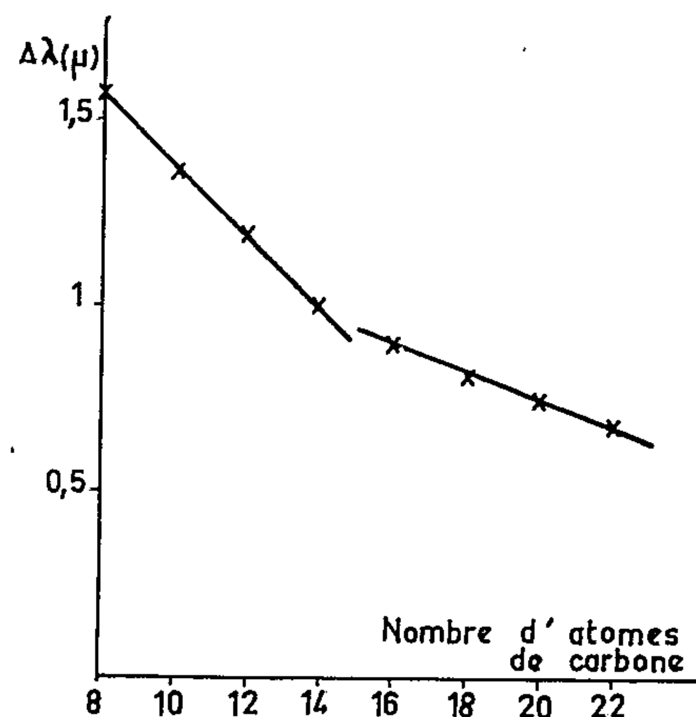


Fig. 2.

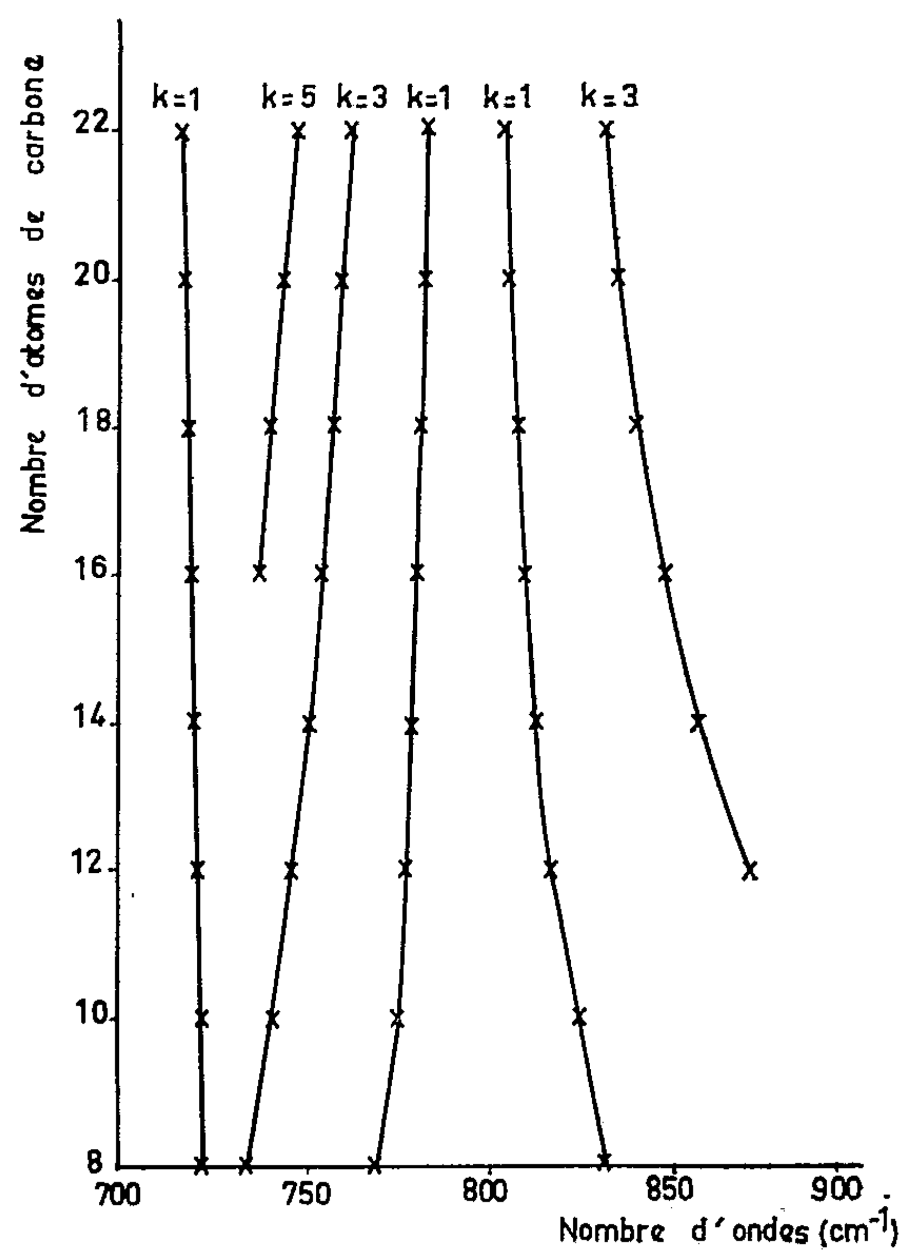


Fig. 3.

En conclusion, il apparaît que pour les acides gras, quelques séries de vibrations de rotation plane ont lieu en sens inverse des premiers modes propres aux hydrocarbures, les autres séries étant profondément modifiées par la présence du groupement carboxylique.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(¹) R. G. Snyder, *J. of Molecular Spectroscopy*, 4, 1960, p. 411.

(²) R. N. Jones et C. Sandorfy, *Chemical Applications of Spectroscopy*, Inters. Pub. Inc., New-York, 1956, p. 308.

(*Laboratoire de Lipochimie du C. N. R. S., Bellevue.*)

EFFET RAMAN. — *Sur les spectres Raman des anions cuprocyanures et argentocyanures.* Note (*) de M. **Robert Gaufrès**, présentée par M. Jean Lecomte.

On donne les fréquences CN des anions $Ag(CN)_3^{2-}$, $Ag(CN)_4^{3-}$, $Cu(CN)_2^-$ et $Cu(CN)_3^{2-}$. La comparaison des fréquences moyennes et des séparations des fréquences des différents modes, dans les anions homologues $M(CN)_3^{2-}$ et $M(CN)_4^{3-}$, permet de conclure que le cuivre est plus électronégatif que l'argent. L'étude des intensités des raies CN dans les spectres de ces anions conduit à la même conclusion.

Jones et Penneman ont donné les fréquences CN, actives en absorption, des espèces ioniques $M(CN)_2^-$, $M(CN)_3^{2-}$ et $M(CN)_4^{3-}$, où M est soit Ag(I) (1), soit Cu(I) (2). En revanche, seuls les spectres de diffusion des ions $Ag(CN)_2^-$ et $Cu(CN)_4^{3-}$ étaient connus (3), (4). C'est cette lacune que nous nous proposons de combler, et tout spécialement dans le domaine des bandes CN.

Anions argentocyanures. — $Ag(CN)_3^{2-}$. — Cet anion n'existe, en solution, qu'en équilibre avec $Ag(CN)_2^-$ ou $Ag(CN)_4^{3-}$, ou les deux. Ses bandes CN sont bien isolées dans le spectre d'une solution, où il existe en équilibre avec $Ag(CN)_2^-$ seulement (rapport $[CN]/[Ag] \simeq 2,5$). On trouve une seule bande; les positions de son sommet pointées sur I et sur *i* (représentant les mesures en lumière polarisée) ne coïncident pas exactement, ce qui permet de penser que cette bande contient deux raies non résolues : une polarisée dont le nombre d'onde est celui qu'on pointe sur I (2 110 cm^{-1}) et une raie dépolarisée dont le nombre d'onde est mesuré sur *i* (2 107 cm^{-1}).

$Ag(CN)_4^{3-}$. — La solution du sel $Ag(CN)_4K_3$ contient les anions $Ag(CN)_3^{2-}$, $Ag(CN)_4^{3-}$ et CN^-; les raies CN des deux premiers anions sont mal séparées; aussi, pour obtenir les raies d'$Ag(CN)_4^{3-}$ isolées, on doit les observer dans une solution contenant un excès de CNK. Sur le spectre d'une solution, dans laquelle le rapport [CN]/[Ag] est égal à 9, on note une raie polarisée à 2 098 cm^{-1} et une raie dépolarisée à 2 094 cm^{-1}, attribuées toutes deux à $Ag(CN)_4^{3-}$ et la raie à 2 083 cm^{-1} de CN^-.

Anions cuprocyanures. — $Cu(CN)_3^{2-}$. — Dans le domaine des concentrations convenables pour la spectrographie Raman, cet anion n'existe qu'en équilibre avec l'anion $Cu(CN)_4^{3-}$, et éventuellement aussi avec l'ion $Cu(CN)_2^-$. Les systèmes de raies CN de ces anions se superposent et les différentes fréquences correspondant à une espèce ionique ne peuvent être mises en évidence qu'en faisant varier progressivement le rapport [CN]/[Cu]. Pour $Cu(CN)_3^{2-}$, nous trouvons une raie polarisée à 2 105 cm^{-1} et une raie dépolarisée à 2 094 cm^{-1}.

$Cu(CN)_2^-$. — Mis en présence d'eau pure, le sel $Cu(CN)_2K$ se décompose; on ne peut obtenir, à la température ordinaire, de solution de concentration

convenable où le rapport [CN]/[Cu] soit inférieur à 2,8. Mais, à 70°C, nous avons pu préparer une solution où ce rapport était égal à 2,63 et en prendre le spectre Raman. Il n'apparaît pas de nouvelle raie CN; mais, lorsque le rapport [CN]/[Cu] décroît, la fréquence de la raie polarisée, attribuée à l'espèce $Cu(CN)_3^{2-}$, croît. Nous pensons que la raie polarisée de $Cu(CN)_3^{2-}$ et la raie de type A_g de $Cu(CN)_2^-$ ne se trouvent pas séparées; la fréquence de la seconde, supérieure à celle de la première, serait de 2 109 cm^{-1}.

Les deux raies trouvées dans le spectre d'$Ag(CN)_4^{3-}$ correspondent aux fréquences ν_1 (A_1) et ν_6 (F_2). La dernière, active en absorption, coïncide avec la fréquence donnée en (1) (2 092 cm^{-1}). La structure des anions $M(CN)_3^{2-}$ est incertaine; on peut hésiter entre une structure trigonale (sp^2, symétrie D_{3h}) et une structure tétraédrique, où le quatrième sommet serait occupé par une molécule d'eau (sp^3, symétrie C_{3v}). Mais, dans chacune de ces hypothèses, il doit exister deux fréquences CN, l'une symétrique, active en diffusion seulement (raie polarisée), et une dégénérée active en absorption et en diffusion (raie dépolarisée). Les fréquences des raies dépolarisées, trouvées dans $Cu(CN)_3^{2-}$ et $Ag(CN)_3^{2-}$, coïncident, en effet, avec les fréquences infrarouges données par Jones et Penneman.

Nous avons consigné dans un tableau, les résultats relatifs aux $M(CN)_3^{2-}$ et $M(CN)_4^{3-}$:

	$M(CN)_3^{2-}$.		$M(CN)_4^{3-}$.	
M.	$\nu_{sym.}$	$\nu_{dég.}$	ν_1.	ν_6.
Cu.....	2 105 cm^{-1}	2 094 cm^{-1}	2 092 cm^{-1}	2 077 cm^{-1}
Ag.....	2 110 »	2 107 »	2 098 »	2 094 »

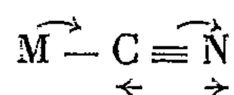
Les fréquences CN de $Cu(CN)_4^{3-}$ sont celles que nous avons obtenues et diffèrent légèrement de celles qu'on trouve dans (4).

On peut faire, sur ce tableau, plusieurs remarques.

1° La moyenne des fréquences est plus élevée dans les spectres des complexes de l'argent que dans les spectres des complexes homologues du cuivre.

2° La différence des fréquences est plus élevée dans les spectres des complexes du cuivre que dans ceux de l'argent.

Ces deux résultats peuvent s'expliquer par le fait que la liaison C—Ag est plus ionique que la liaison C—Cu (4), (5). Or, dans la seule échelle de Gordy (6), le cuivre est plus électronégatif que l'argent. L'étude des intensités Raman confirme ce point de vue. Il a été montré (7) que le rapport ($e_\perp/e_\parallel$) des polarisabilités dérivées du groupement M—CN au cours de la vibration de valence CN reste d'autant plus faible que le déplacement électronique associé à la vibration, à savoir



est plus important, c'est-à-dire que la liaison M—C est, toutes choses égales d'ailleurs, moins ionique. Ce rapport a été trouvé égal à 0,12 dans $Cu(CN)_3^{2-}$, 0,18 dans $Ag(CN)_3^{2-}$, 0,10 dans $Cu(CN)_4^{3-}$ enfin compris entre 0,17 et 0,27 dans $Ag(CN)_4^{3-}$, c'est-à-dire toujours plus faible dans les complexes du cuivre que dans ceux de l'argent.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) L. JONES et R. PENNEMAN, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 965.
(2) R. PENNEMAN et L. JONES, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 293.
(3) L. JONES, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1578.
(4) J. P. MATHIEU et H. POULET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2315.
(5) M. AMR EL-SAYED et R. SHELINE, *J. inorg. nucl. Chem.*, 6, 1958, p. 107.
(6) W. GORDY, *Phys. Rev.*, 99, 1946, p. 606.
(7) R. GAUFRÈS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2000.

(*Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Montpellier.*)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Compensation de l'effet de charge de surface au cours de l'émission photoélectrique des isolants à l'aide de la caméra électronique.* Note (*) de M. **Pierre Hartmann**, présentée par M. André Danjon.

L'étude de l'émission photoélectrique des isolants à l'aide d'une caméra électronique Lallemand est perturbée par l'apparition de charges positives sur la surface émettrice. On montre comment le dépôt d'une couche conductrice mince et semi-transparente sur la face opposée à la face émettrice, élimine la perturbation observée.

Dans une première publication ([1]) nous avons présenté une nouvelle méthode pour l'étude de la répartition spectrale de l'émission photoélectrique. Appliquée aux isolants elle est perturbée par des phénomènes de charge de surface qui provoquent une déformation et une atténuation de l'image électronique au cours de l'émission ([2]).

En vue de l'étude proprement dite de l'émission photoélectrique des isolants, il est indispensable d'éliminer les perturbations de l'image. Il est souhaitable de pouvoir réaliser cette opération sans modifier l'état électronique de la surface comme nous pourrions le faire, par exemple, en la bombardant avec un faisceau d'électrons lents. La méthode utilisée consiste à métalliser la face opposée à la face émettrice par évaporation sous vide d'une couche conductrice semi-transparente portée au potentiel de la terre. Nous avons obtenu de bons résultats avec des couches d'or. Nous utilisons maintenant de préférence des couches de chrome en raison de leur meilleure stabilité à température élevée et de leur plus grande résistance mécanique. Toutefois, à transparence égale, celles-ci présentent par rapport aux couches d'or, l'inconvénient d'une plus forte résistivité.

L'effet des couches métalliques est présenté dans les clichés ci-contre obtenus dans une même série d'expériences. Les deux photocathodes utilisées ont mêmes dimensions géométriques et sont constituées par de la silice fondue, la face opposée à la face émettrice de l'une étant métallisée.

Les clichés 1 et 2 sont obtenus à l'aide d'une photocathode P non métallisée, avec le même temps de pose de 90 s, le premier à partir d'une surface neutre et le second après une illumination totale de 3 mn.

Les clichés 3 et 4 sont obtenus de manière identique mais avec une photocathode P_m ayant une face métallisée. Les temps de pose et d'illumination ont été accrus de façon à compenser l'absorption due à la couche métallique.

Le cliché 5 est obtenu avec la photocathode P_m, un temps de pose égal à celui des clichés 3 et 4, mais après une illumination totale de 1 h.

Les deux photocathodes utilisées pour obtenir les clichés précédents ont une épaisseur de 1 mm.

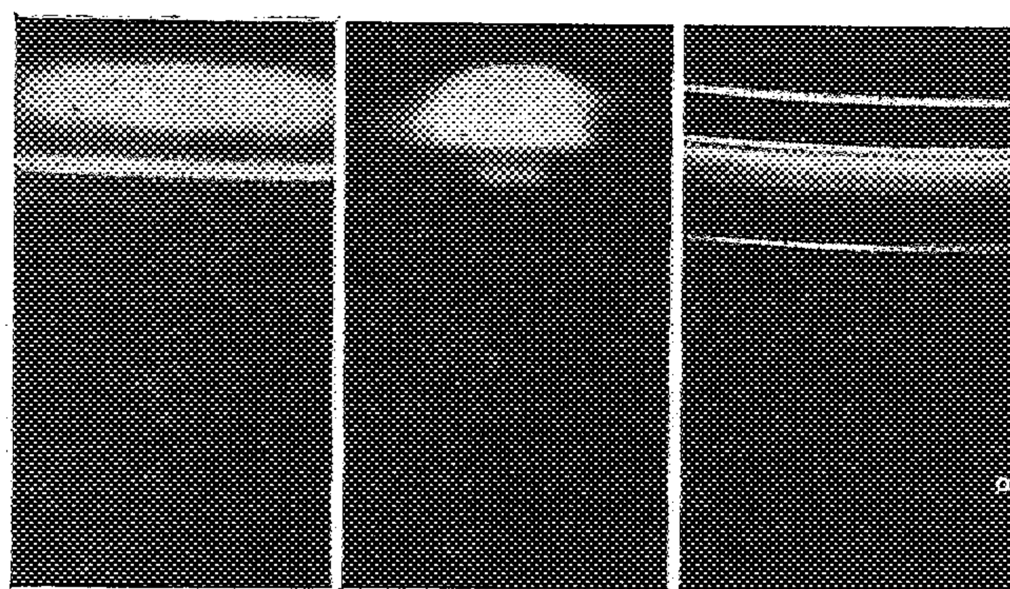
Le cliché 6 est obtenu à l'aide d'une photocathode métallisée ayant une épaisseur de 1/10e de millimètre et après une illumination totale de 1 h.

L'examen des images électroniques correspondant aux photocathodes P et P_m montre que :

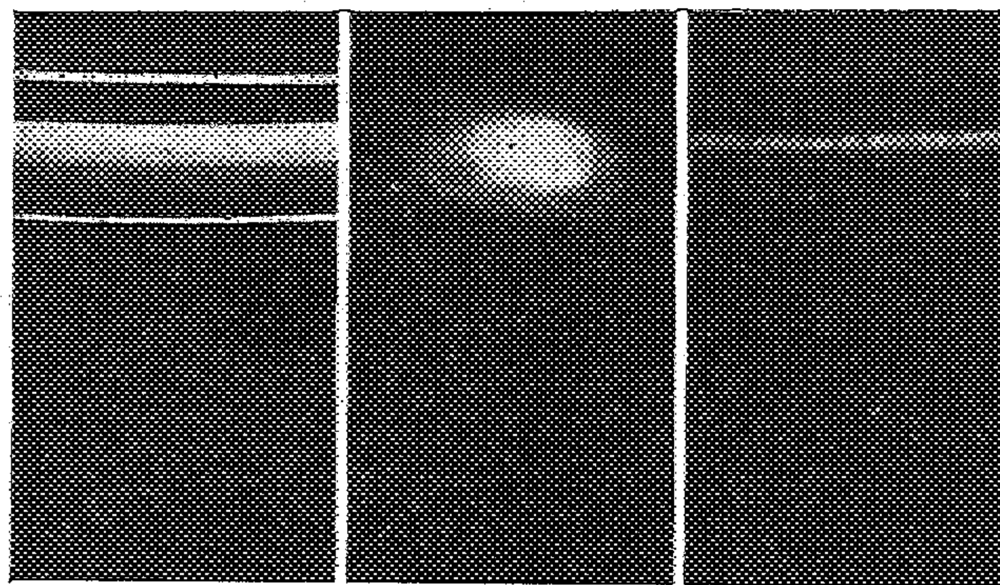
1° la faible concentration électronique observée sur le cliché 1 (photocathode P) a disparu sur le cliché 3 (photocathode P_m);

2° dans le cas de la photocathode P, la concentration de l'image électronique s'accentue au cours de l'illumination (*cliché* 2) alors qu'elle reste pratiquement négligeable dans le cas de la photocathode métallisée (*cliché* 4);

3° si nous prolongeons l'illumination de la photocathode P_m un phénomène de concentration, analogue à celui observé sur le cliché 2, finit par



Cliché 1. Cliché 2. Cliché 3.



Cliché 4. Cliché 5. Cliché 6.

se produire (*cliché* 5). Nous avons vu dans la Note précédente [2] que l'émission photoélectrique avait pratiquement cessé dans le cas d'une photocathode non métallisée et après une illumination équivalente;

4° si la distance entre la surface émettrice et la couche conductrice est assez faible la concentration reste pratiquement nulle (*cliché* 6), même après une illumination de 1 h.

Cet effet de compensation apporté par la couche conductrice peut s'interpréter à l'aide de la théorie des images électriques. Nous négligerons ici la polarisation diélectrique de la silice. En procédant ainsi nous surestimons la déformation. En effet le champ produit par les dipôles induits

dans le diélectrique est le même que celui d'une charge négative q', pratiquement confondue avec la charge positive q, et égale à 0,6 q (en prenant la constante diélectrique de la silice égale à 4). La charge positive perturbatrice à considérer n'est en fait que de 0,4 q. De plus les photoélectrons qui retombent sur la surface émettrice neutralisent une partie de la charge perturbatrice.

La surface émettrice étant initialement neutre, le départ d'un premier photoélectron laisse sur celle-ci une charge positive e. Considérons alors un deuxième photoélectron émis à une distance d de la charge $+ e$. Nous avons appelé distance de capture ([2]), la distance d au-dessous de laquelle un photoélectron retombe sur la surface émettrice. Nous avons donné aussi les distances de capture en fonction de l'énergie des photoélectrons émis. Les champs produits par la charge induite sur la surface métallique sont les mêmes que ceux produits par une charge $-e$, symétrique de la charge $+ e$ par rapport à la couche conductrice. Lorsque le nombre de charges est faible, c'est-à-dire au début de l'émission, l'influence de cette charge est négligeable dans le domaine d'action de la charge perturbatrice. La distance de capture n'est pas sensiblement modifiée. Mais au cours de l'émission la charge perturbatrice augmente; la distance de capture croît suivant une loi complexe et devient rapidement de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la photocathode. Alors l'influence de la charge compensatrice devient sensible sur les équipotentielles au voisinage de la surface émettrice. La construction de celles-ci et celle des trajectoires montre que ces charges induites rétablissent la focalisation de l'image.

Quand le nombre de ces charges devient assez grand le champ des dipôles constitués par les charges perturbatrices et les charges induites, peut perturber d'une façon notable les équipotentielles. Nous observons alors des phénomènes semblables à ceux obtenus avec une photocathode P non métallisée.

Lorsque la distance séparant les charges perturbatrices des charges induites est petite le moment des dipôles est plus faible, ce qui a pour effet de retarder la concentration.

En conclusion la méthode de métallisation de photocathodes minces permet d'obtenir, avec la caméra électronique, de bonnes images malgré les charges superficielles. Les développements ci-dessus peuvent aussi servir de moyens de recherche sur la fatigue photoélectrique. Ils permettent également d'étudier la perturbation apportée aux équipotentielles et aux trajectoires électroniques par des charges accumulées sur une lame mince d'isolant métallisée ou non.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) P. VERNIER et P. HARTMANN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1019.

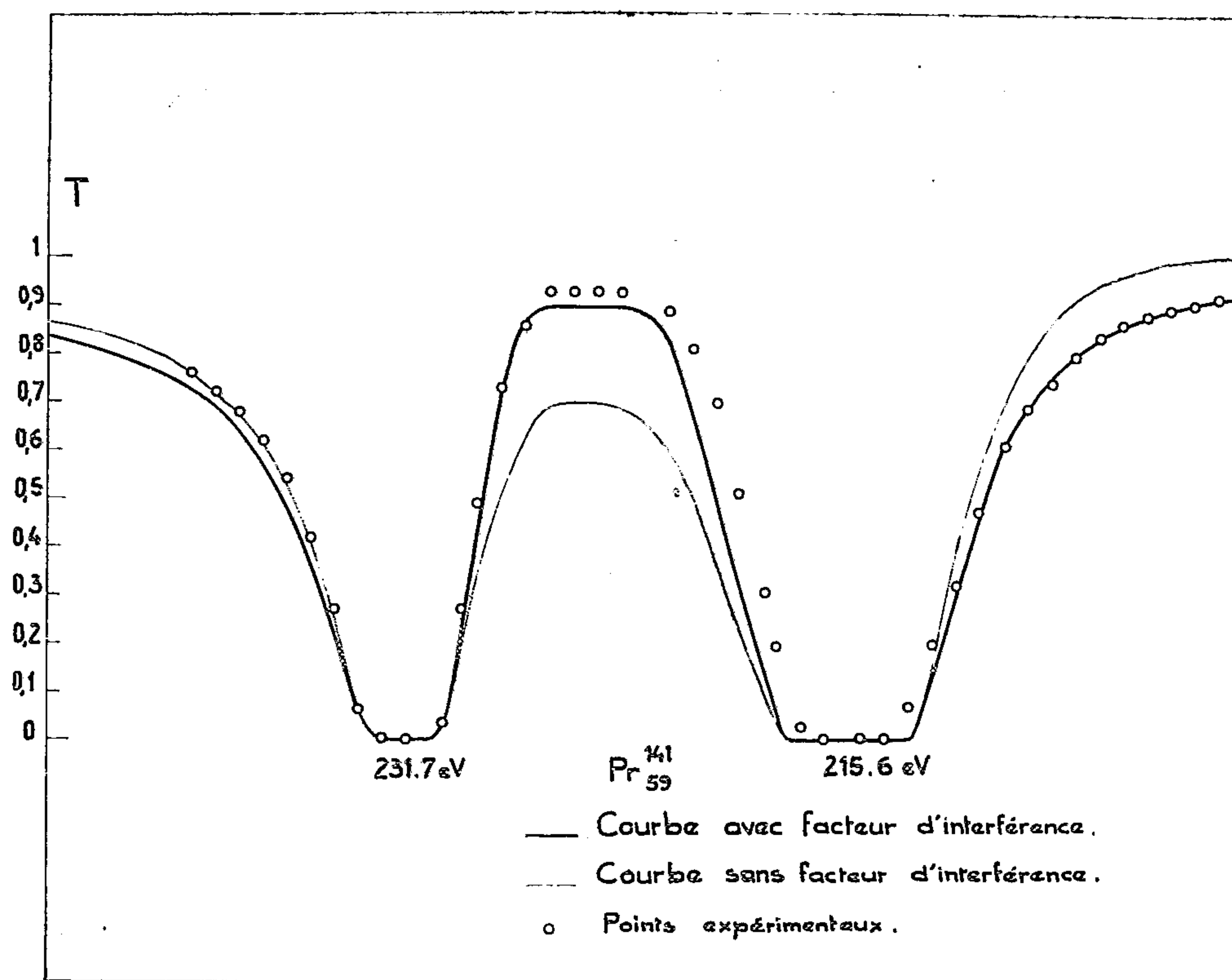
(2) P. HARTMANN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1747.

(*Faculté des Sciences de Dijon.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mise en évidence d'un effet d'interférence entre deux résonances du praséodyme* 141 *pour la diffusion des neutrons de* 215 *et* 232 eV. Note (*) de M. JEAN JULIEN, présentée par M. Francis Perrin.

L'inclusion du terme d'interférence entre deux résonances dans la section efficace de diffusion a permis l'attribution de la même valeur de spin à ces deux résonances.

L'analyse des résonances aux énergies de neutrons de 215,6 et 231,7 eV de ${}^{141}_{59}$Pr permettait l'attribution [1] de la valeur de spin J = 3 à la résonance à 215,6 eV, un doute subsistant pour la valeur J de celle de 231,7 eV. Le doute est levé grâce à la mise en évidence d'un effet d'interférence entre ces deux résonances.



Les valeurs de la transmission entre les deux résonances furent calculées avec les hypothèses J = 3 et J = 2 pour la résonance 231,7 eV. Dans le cas J = 3, la relation [2] ci-dessous fut utilisée pour le calcul de la section efficace de diffusion, relation qu'on peut utiliser car pour ce noyau $\Gamma/D \ll 1$.

$$\sigma_S = 4\pi g \left| R + \sum \frac{\frac{1}{2}\lambda_{0i}\Gamma_{ni}}{(E - E_{0i}) + \frac{i\Gamma_i}{2}} \right|^2 + 4\pi(1-g)R^2,$$

en posant

$$x_i = \frac{2[E - E_{0i}]}{\Gamma_i}$$

et dans le cas de deux résonances on peut écrire

$$\sigma_S = \frac{\frac{\sigma_{01}\Gamma_{n1}}{\Gamma_1}}{1+x_1^2}\left(1 + 2k_1 R \frac{\Gamma_1}{\Gamma_{n1}}\right) + \frac{\frac{\sigma_{02}\Gamma_{n2}}{\Gamma_2}}{1+x_2^2}\left(1 + 2k_2 R \frac{\Gamma_2}{\Gamma_{n2}}\right) + 8\pi g \lambda\!\!\!^{-}_1 \lambda\!\!\!^{-}_2 \frac{\Gamma_{n1}\Gamma_{n2}}{\Gamma_1\Gamma_2}\, \frac{1 + x_1 x_2}{(1+x_1^2)(1+x_2^2)}.$$

Le terme d'interférence $8\pi g \lambda\!\!\!^{-}_1 \lambda\!\!\!^{-}_2 (\Gamma_{n1}\Gamma_{n2}/\Gamma_1\Gamma_2)[1 + x_1 x_2/(1+x_1^2)(1+x_2^2)]$ peut s'écrire

$$\left(4\sigma_{01}\sigma_{02}\frac{\Gamma_{n1}\Gamma_{n2}}{\Gamma_1\Gamma_2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1 + x_1 x_2}{(1+x_1^2)(1+x_2^2)}$$

tenant compte que

$$\sigma_{01c} = \frac{\frac{\sigma_{01}\Gamma_{\gamma 1}}{\Gamma_1}}{1+x_1^2}, \qquad \sigma_{02c} = \frac{\frac{\sigma_{02}\Gamma_{\gamma 2}}{\Gamma_2}}{1+x_2^2}$$

et en supposant que

$$\sqrt{\frac{E_{0i}}{E}} \# 1$$

et des valeurs des paramètres ci-dessous ([1]) :

$$\begin{array}{ll} E_{02} = 215{,}6\ \text{eV}, & E_{01} = 231{,}7\ \text{eV}; \\ \Gamma_2 = 1420\ \text{meV}, & \Gamma_1 = 1230\ \text{meV}; \\ \Gamma_{n2} = 1065\ \text{meV}, & \Gamma_{n1} = 860\ \text{meV}; \\ J = 3, & J = 3. \end{array}$$

La section efficace totale

$$\sigma_{tot} - 4\pi R^2 = \frac{4\,550}{1+x_1^2}(1 + 4{,}84 \cdot 10^{-2} x_1) + \frac{5\,350}{1+x_2^2}(1 + 5{,}02 \cdot 10^{-2} x_2) + \frac{7\,150\,(1 + x_1 x_2)}{(1+x_1^2)(1+x_2^2)}.$$

Les points expérimentaux n'ont pas été corrigés de l'effet de résolution et de l'effet Doppler mais s'accordent bien avec la courbe tenant compte du terme d'interférence dans les domaines d'énergie où ces effets interviennent peu.

Ces deux résonances ont donc le même spin $J = 3$, ce qui entraîne une valeur de $\Gamma_\gamma = 350$ meV, valeur probable dans le voisinage de $N = 82$ neutrons.

(*) Séance du 8 mai 1961.

([1]) C. Corge, V.-D. Huynh, J. Julien, J. Morgenstern et F. Netter, *Colloque de Physique nucléaire*, Strasbourg, mai 1961 (à paraître au *Journal de Physique*).

([2]) H. A. Bethe, *Rev. Mod. Phys.*, 9, 1937.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure des acides triphényl-3.5.7 hydroxy-3 heptanoïques à l'état cristallisé et en solution dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de Mme **Odette Julg**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note [1], nous avons exposé un procédé de préparation de l'acide triphényl-3.5.7 hydroxy-3 heptanoïque. Nous obtenions deux diastéréoisomères racémiques, l'un appelé forme α, présentant deux variétés polymorphes de point de fusion respectif 108 et 130°, l'autre appelé forme β, fondant à 129°. La variété fondant à 108° se transforme irréversiblement en la variété fondant à 130° par chauffage. Le but de la présente Note est de préciser la structure respective de ces acides. La technique utilisée est la spectrophotométrie infrarouge.

1. *Étude en solution saturée dans le tétrachlorure de carbone* (épaisseur : 1 mm, prisme de chlorure de sodium). — Les spectres des trois acides sont identiques. On observe les bandes suivantes :

a. Caractéristiques de la fonction alcool :

3 545 cm^{-1} (alcool benzylique tertiaire);

1 310 cm^{-1} (vibration de déformation angulaire COH dans un alcool dont le groupement fonctionnel est libre);

905 cm^{-1} (vibration de la liaison C—O dans un alcool dont le groupement fonctionnel est libre).

b. Caractéristiques de la fonction acide :

1 740 cm^{-1} (groupement carbonyle libre);

1 705 cm^{-1} (groupement carbonyle lié : acide dimère);

3 570 cm^{-1} fine (groupement oxhydrile libre);

2 630 cm^{-1} étalée (groupement oxhydrile lié : acide dimère).

2. *Étude à l'état solide.*

1° Isomère β (en dispersion dans le bromure de potassium à la concentration de 1/200, épaisseur : 0,5 mm, prisme de chlorure de sodium) :

a. Bande caractéristique de la fonction alcool :

3 160 cm^{-1} large (groupement oxhydrile lié par liaison intramoléculaire).

b. Bandes caractéristiques de la fonction acide :

1 710 cm^{-1} (groupement carbonyle libre);

3 400 cm^{-1} (groupement oxhydrile libre mais perturbé).

2° Isomère α fondant à 130° (mêmes conditions expérimentales) :

a. Bandes caractéristiques de la fonction alcool :

3 520 cm^{-1} fine (groupement oxhydrile libre légèrement perturbé);

3 450 cm^{-1} large (groupement oxhydrile lié par liaison intermoléculaire);

1 330 cm^{-1} (vibration de déformation angulaire COH perturbée).

b. Bandes caractéristiques de la fonction acide :

1 685 cm^{-1} (groupement carbonyle lié : acide dimère);

2 620 cm^{-1} (groupement oxhydrile lié : acide dimère);

960 cm^{-1} (vibration de déformation de l'oxhydrile dans l'acide dimère).

3° Isomère α fondant à 108° (en dispersion dans le nujol, concentration 1/200, prisme de chlorure de sodium) :

a. Bandes caractéristiques de la fonction alcool :

3 500 cm^{-1} (oxydrile libre perturbé);

905 cm^{-1} (vibration de la liaison C—O dans un alcool libre);

1 310 cm^{-1} (vibration de déformation angulaire COH dans un alcool libre).

b. Bandes caractéristiques de la fonction acide :

1 675 cm^{-1} (carbonyle lié : acide dimère);

2 620 cm^{-1} (oxhydrile lié : acide dimère);

960 cm^{-1} (vibration de déformation de l'oxhydrile dans l'acide dimère).

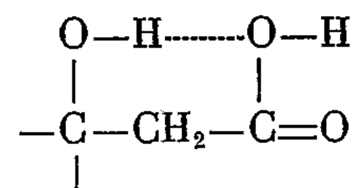
L'identification des bandes a été faite à l'aide de l'ouvrage de Bellamy (2).

Il en résulte les structures suivantes :

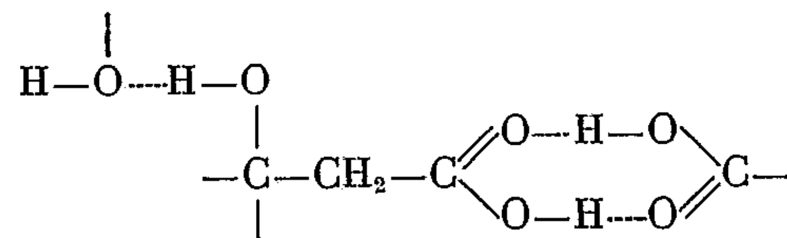
1° en solution dans le tétrachlorure de carbone, les trois acides se présentent sous forme monomère et sous forme dimère (liée par la fonction carboxylique) en équilibre;

2° à l'état cristallisé :

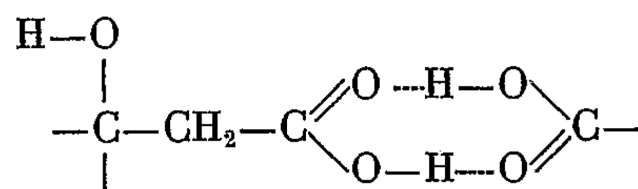
a. Isomère β fondant à 129° : se présente sous forme monomère avec une liaison intramoléculaire :



b. Isomère α fondant à 130° : se présente sous forme dimère (par les fonctions carboxyliques) les molécules étant de plus liées par les groupements oxhydriles :



c. Isomère α fondant à 108° : se présente sous forme dimère (par les fonctions carboxyliques), la fonction oxhydrile restant libre :



Ces structures expliquent le polymorphisme de la forme α. En effet, dans la variété fondant à 108°, les molécules dimérisées par les fonctions acides, les groupements de la fonction alcool restant libres, se transforment

irréversiblement par chauffage en la variété fondant à 130° stabilisée par établissement de liaisons intermoléculaires. Nous voyons également que la fonction alcool de la forme β étant bloquée dans une liaison intramoléculaire, tout polymorphisme est interdit à cet isomère.

Les spectres ont été obtenus sur appareil Perkin-Elmer du laboratoire de M. Mecke à Fribourg-en-Brisgau pour la forme α (130°) et la forme β, et sur celui de M. Chouteau à la Faculté des Sciences de Marseille pour la forme α (108°). Les résultats relatifs à la région des bandes dues aux oxhydriles ont été vérifiés sur le Leitz à prisme de fluorure de lithium du laboratoire de Fribourg.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) A. Kirrmann et O. Julg-Colbe, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2790.

(2) L. J. Bellamy, *The infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, 2e éd., 1958.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences, Marseille.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de l'auto-association et des effets π intermoléculaires de quelques amines.* Note (*) de Mme **Claude Giessner-Prettre**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude par résonance magnétique nucléaire du proton de N<u>H</u> de diverses amines aromatiques ou aliphatiques montre : 1° que l'autoassociation des dérivés de l'aniline est très faible; 2° que le groupement NH des amines étudiées est sensible à l'effet π intermoléculaire (dû à la circulation des électrons π dans les cas du benzène, pyrrol, etc.). D'autre part, les cas particuliers de la N-méthylaniline, de l'orthotoluidine et de l'allylamine sont examinés.

De nombreux auteurs ont étudié, par résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) et par absorption infrarouge : 1° l'autoassociation par pont d'hydrogène des alcools (proton de O<u>H</u>) [1], [2], [3]; 2° l'effet π intermoléculaire des cycles aromatiques sur les dérivés halogénés du méthane et de l'éthane (proton de C<u>H</u>) [4], [5]. *Nous avons étendu ces deux problèmes au cas du groupement* NH_2 *d'un certain nombre d'amines.* Les spectres R.M.N. ont été examinés à l'aide de l'appareil Trüb-Taüber (25 MHz, repère interne cyclohexane, valeurs données par rapport au tétraméthylsilane pris comme zéro).

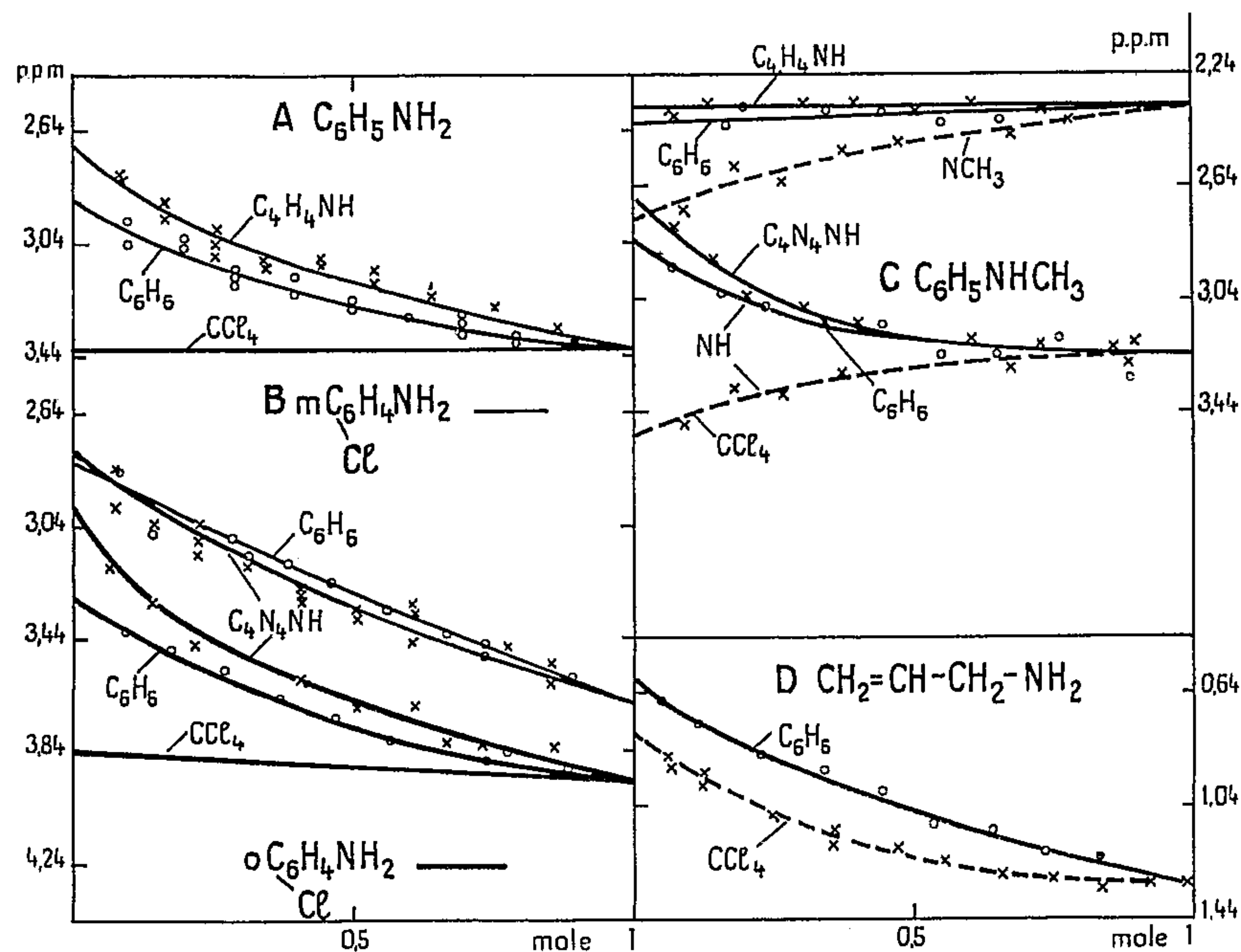
Tableau I.

	δ_p.	δ_∞ dans CCl_4.	C_6H_6.	C_4H_4NH.	$C_6H_4(CH_3)^2$ oxylène.	$C_6H_3(CH_3)^3$ mésitylène.
$CH_2=CHCH_2NH_2$....	1,32	0,78	0,60	-	-	-
$CH_2OHCH_2NH_2$......	3,54	2,40 ($CHCl_3$)	-	1,60	-	-
$C_6H_5NHCH_3$.........	3,26	3,50	2,84	2,68	-	-
$C_6H_4<^{NH_2}_{CH_3}$ *o*.........	3,26	3,34	2,80	2,72	-	-
$C_6H_4<^{NH_2}_{CH_3}$ *m*........	3,36	3,32	2,76	2,68	-	-
$C_6H_4<^{NH_2}_{CH_3}$ *p* (solide)..	-	3,32	2,74	2,64	-	-
$C_6H_5NH_2$............	3,44	3,44	2,92	2,68	2,76	2,92
$C_6H_4<^{NH_2}_{Cl}$ *p* (solide)..	-	3,52	2,85	-	-	-
$C_6H_4<^{NH_2}_{Cl}$ *m*........	3,68	3,48	2,80	2,78	-	-
$C_6H_4<^{NH_2}_{Cl}$ *o*.........	3,94	3,84	3,28	2,98	-	-
$C_6H_5NHNH_2$.........	4,04	4,04	3,34	3,10	-	-

La liste des corps étudiés se trouve dans le tableau I, qui contient les valeurs des déplacements chimiques des groupements NH_2 : soit pour les corps purs δ_p, soit en solution dans le tétrachlorure de carbone, le benzène, le pyrrole, l'orthoxylène ou le mésitylène (les δ_∞ correspondent à la position de la raie NH_2 extrapolée à dilution finie).

Les données du tableau I ont permis l'étude : 1° de l'autoassociation; 2° des effets π intermoléculaires.

1° *Autoassociation.* — En accord avec les données de l'infrarouge ([6]) nos résultats montrent que *les dérivés de l'aniline ne sont pratiquement pas associés :* Par dilution dans CCl_4 le déplacement $\delta_p - \delta_\infty$ est nul (ou très faible). Contrairement à ce qui se passe pour OH, *les protons de* NH_2 *des*



amines aromatiques ne produisent pas d'autoassociation. Cette carence est-elle propre aux amines aromatiques ? L'étude de l'allylamine dans CCl_4 et C_6H_{12} le montre, puisque la dilution dans ces solvants produit un déplacement non négligeable vers les champs forts ($0{,}54.10^{-6}$) (*fig.* 1 D). Pour conclure, il aurait fallu examiner une amine saturée; des problèmes de solubilité et de traces d'impuretés (qui influencent très fortement la position et la forme de la raie NH_2) n'ont pas permis de conclure.

2° *Effets* π. — Reeves et Schneider ([4]) ont observé un déplacement vers les champs forts de la raie de C$\underline{H}Cl_3$ dans C_6H_6. L'observation a été généralisée par Pajak et Pellan ([5]), ([7]), ([8]), pour des composés halogénés du méthane et de l'éthane d'une part, pour le naphtalène, le pyrrol, le thiophène et le furanne d'autre part. Le tableau I et la figure 1 mettent en évidence cet *effet* π *intermoléculaire pour la raie* NH_2 *des amines soumises à l'effet du benzène, de l'orthoxylène, du mésitylène ou du pyrrole.*

Mais, fait important, au lieu d'obtenir des droites ou des courbes ayant la concavité tournée vers le bas ([8]) nous obtenons des courbes dont la concavité est tournée vers le haut. Il faudrait tenir compte de cette observation dans une théorie de l'effet π.

La grandeur de l'effet π sur le groupement NH_2 varie un peu avec la nature et la position de la substitution sur le noyau de l'aniline. On peut l'expliquer par l'influence de la substitution sur la mobilité des hydrogènes fixés sur l'azote (favorisant ou contrariant l'hyperconjugaison de ce dernier avec le noyau aromatique). La grandeur de l'effet varie également avec la nature de la molécule aromatique utilisée (*fig.* 1), mais cette variation ne se produit pas toujours dans le même sens que pour le chloroforme ([4]), ([8]).

Pour le furanne et le thiophène l'effet π observé reste très faible ou nul : on l'explique par l'effet complexant de l'hétéroatome ([8]); et nous montrerons ultérieurement que NH_2 se complexe fortement sous l'action d'un solvant oxygéné [*voir* également ([9])].

La N-méthylaniline et l'orthotoluidine, mises en solution dans CCl_4 présentent, aux grandes dilutions, un déplacement de la raie NH ou NH_2 vers les champs faibles (*fig.* 1 C). La forme des courbes, analogue à celle obtenue pour des solutions benzène-*n*-hexane par Zimmerman ([10]) et le fait que dans les deux cas la raie du CH_3 donne une courbe analogue (seule la valeur absolue du déplacement est différente) nous permettent de supposer l'existence d'un « *autoeffet* π ». Nous désignons par là l'effet π qui existe entre les molécules d'un corps pur, effet qui va en décroissant quand on dilue dans CCl_4.

(*) Séance du 8 mai 1961.

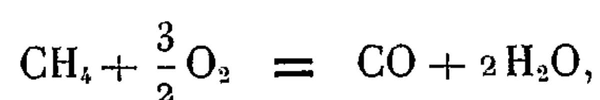
(1) E. D. Becker, U. Liddel et J. N. Shoolery, *J. Mol. Spectroscopy*, 2, 1958, p. 1.
(2) C. M. Huggins, G. C. Pimentel et J. N. Shoolery, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1311.
(3) M. Martin, *Colloque Ampère*, Pise, 1960, p. 519.
(4) L. W. Reeves et W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.*, 35, 1957, p. 254.
(5) Z. Pajak et F. Pellan, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 79.
(6) N. Fuson, M. L. Josien, R. L. Powell et E. Utterbach, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 145.
(7) Z. Pajak, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1211.
(8) Z. Pajak, *Colloque Ampère*, Pise, 1960, p. 527.
(9) M. Freymann, R. Freymann et C. Giessner-Prettre, *Colloque Ampère*, Pise, 1960, p. 506.
(10) J. R. Zimmerman et M. R. Foster, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 282.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Un nouveau facteur auto-accélérateur de l'oxydation lente du méthane.* Note (*) de MM. **Roger Mari**, **Maurice Letort**, **Michel Niclause** et **Marjan Dzierzynski**, transmise par M. Paul Pascal.

Le formaldéhyde qui se forme intermédiairement n'est pas le seul responsable de l'allure auto-accélérée de l'oxydation lente du méthane dans un vase en pyrex ou silice. Un autre facteur d'auto-accélération qui est passé inaperçu jusqu'ici est l'état de la paroi interne du vase qui évolue sous l'influence de la vapeur d'eau formée par la réaction et perd ainsi de son efficacité à rompre les chaînes.

La réaction d'oxydation lente du méthane vers 450-500°C, dans un récipient en *pyrex* ou en *silice* a été étudiée par de nombreux auteurs [*cf.* par exemple (1) à (7)]. L'équation stœchiométrique *principale* s'écrit (8)



$$CH_4 + \frac{3}{2}O_2 = CO + 2H_2O,$$

mais il apparaît en outre de petites quantités de *formaldéhyde*.

La réaction a une allure *auto-accélérée*.

Les auteurs sont généralement d'accord pour reconnaître que l'oxydation lente du méthane implique un mécanisme *en chaînes, à branchement dégénéré* dû au formaldéhyde formé intermédiairement; on admet de plus que la rupture des chaînes a lieu *à la paroi*, une augmentation du rapport surface/volume du réacteur ralentissant en effet la réaction.

Pour rendre compte du fait que la vitesse atteint une valeur maximale pour un faible avancement de la réaction, Enikolopyan (5) suppose en outre que le formaldéhyde disparaît principalement par réaction avec les radicaux libres présents dans le milieu, selon un mécanisme en chaînes, et accessoirement, par le processus de branchement dégénéré. Mais, comme l'un de nous l'a montré récemment (9), on peut alors évaluer, de deux manières différentes, un même paramètre cinétique α (10) de la réaction. Or, les deux valeurs ainsi calculées à partir des résultats expérimentaux d'Enikolopyan et al. (6) diffèrent considérablement. Il semble donc qu'un facteur important de la réaction échappe à cette représentation.

Aussi avons-nous réétudié expérimentalement l'influence accélératrice du formaldéhyde sur l'oxydation lente du méthane. En accord avec Bone et Gardner (7), mais contrairement à d'autres auteurs (2), (6), nous avons constaté que l'addition préalable, aux réactifs, de formaldéhyde en concentration égale à sa concentration maximale au cours d'une expérience, ne suffit pas pour supprimer complètement la période d'induction. *Le formaldéhyde n'est donc pas le seul responsable de l'auto-accélération observée* dans l'oxydation lente du méthane. Cette remarque nous a conduit, à rechercher si un autre produit de la réaction aurait aussi une influence accélératrice.

Nous avons alors observé que le séjour de vapeur d'eau dans un réacteur en pyrex ou en silice, avant d'y effectuer l'oxydation lente du méthane, provoque une accélération de cette réaction. Le principe de ces expériences est le suivant. Considérons un réacteur bien dégazé et maintenu à une température constante (entre 450 et 500°C). Réalisons une première expérience d'oxydation lente du méthane dans ce réacteur. Évacuons les gaz et dégazons à nouveau le réacteur, puis faisons y séjourner de la vapeur d'eau; éliminons enfin cette vapeur d'eau par pompage. Si l'on effectue alors une seconde expérience d'oxydation semblable à la première, on constate que la réaction est plus rapide que celle de la première expérience; en particulier, la vitesse maximale est plus grande et la période d'induction plus courte, la période d'induction étant relativement plus affectée que la vitesse maximale. L'effet accélérateur observé après séjour de vapeur d'eau dans le réacteur, ne peut être dû qu'à une modification de l'état de sa paroi.

Étant donné qu'il se forme précisément de la vapeur d'eau lors de l'oxydation lente du méthane, nous sommes amenés à penser que ce qui était jusqu'à présent passé inaperçu dans le mécanisme de cette réaction, est *un facteur auto-accélérateur lié à l'évolution de l'état de la paroi au cours d'une expérience*, en particulier sous l'influence de l'eau formée. L'allure auto-accélérée de la réaction dans un réacteur en pyrex ou en silice ne serait donc pas due uniquement au processus de branchement dégénéré. Les chaînes se rompant à la paroi, l'interprétation la plus simple et la plus vraisemblable consiste à supposer que la modification des conditions de surface au cours d'une expérience ou par traitement préalable du réacteur à la vapeur d'eau, entraîne une diminution de l'efficacité de la paroi vis-à-vis du processus hétérogène de rupture des chaînes.

Un phénomène auto-accélérateur assez semblable a été observé par Prettre ([11]) à propos de l'oxydation lente de l'hydrogène. Ces deux exemples d'oxydation attirent l'attention sur le fait qu'au cours d'une réaction, l'état de la paroi peut évoluer et que ce phénomène peut modifier la vitesse d'un processus hétérogène et, par suite, la vitesse de la réaction globale. Suivant le type du processus hétérogène affecté, une telle évolution peut tendre à donner à la réaction une allure auto-accélérée ou auto-inhibée. On peut se demander si, d'une manière générale, il ne convient pas de tenir compte d'un tel phénomène lorsqu'une réaction manifeste une allure en fonction du temps, difficile à interpréter de façon classique.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) B. LEWIS et G. VON ELBE, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Acad. Press, New-York, 1951.

(2) M. VANPEE, *Thèse*, Louvain, 1956.

(3) N. N. SEMENOV, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Oxford, 1935; *Some problems of chemical Kinetics and Reactivity*, Londres, 1958-1959.

(4) A. Egerton, G. J. Minkoff et K. C. Salooja, *Proc. Roy. Soc.*, A 235, 1956, p. 158; *Combustion and Flame*, 1, 1957, p. 25.

(5) N. S. Enikolopyan, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 30, 1956, p. 769.

(6) L. V. Karmilova, N. S. Enikolopyan et A. B. Nalbandian, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 31, 1957, p. 851.

(7) W. A. Bone et J. B. Gardner, *Proc. Roy. Soc.*, A 154, 1936, p. 297.

(8) Dans cette Note, nous nous bornons à étudier la réaction à des avancements relativement faibles.

(9) R. Mari, *Thèse*, Nancy, 1960.

(10) Le paramètre α représente le rapport de la vitesse du processus de branchement dégénéré à celle du processus d'initiation primaire, lorsque la vitesse globale d'oxydation du méthane a atteint sa valeur maximale.

(11) M. Prettre, *J. Chim. Phys.*, 33, 1936, p. 184.

COUCHES MINCES. — *Résistivité électrique des couches minces de gallium d'épaisseur supérieure à* 30 mμ. Note (*) de M. **Santo Martinuzzi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Faisant suite à une Note récente [1], cet exposé a pour but de comparer les résultats obtenus dans l'étude de la résistivité électrique de couches minces de gallium préparées par évaporation thermique sous vide et condensées sur un support refroidi ou non.

1. Dispositif expérimental. — Les couches minces sont déposées sur un support en verre ou en mica disposé à l'intérieur de l'enceinte vidée d'un groupe évaporateur (pression $\simeq 10^{-6}$ mm Hg).

La technique de détermination sous vide des résistances électriques, et des épaisseurs des couches obtenues, ainsi que le dispositif de refroidissement du support ont déjà été décrits [1], [2], [3].

2. Couches minces préparées sur support non refroidi. — 1° *Variation de la résistivité avec l'épaisseur.* — Les valeurs des résistivités considérées sont celles mesurées pour des couches minces stabilisées sous le vide même de la préparation et à la température ordinaire. On observe une anomalie dans la variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur : comme le montre la figure 1; la courbe (*a*) présente un minimum de résistivité aux environs de $e = 300$ mμ. Au-dessus de cette épaisseur on constate que les couches minces se recouvrent d'un dépôt pulvérulent grisâtre, qui à notre sens, ne doit pas contribuer à leur conductibilité électrique.

2° *Évolution en fonction du temps et de la pression.* — Dès la fin de leur préparation toutes les couches étudiées, quelle que soit leur épaisseur, présentent une évolution semblable à celle donnée par la figure 2 et le coefficient d'évolution $\delta = (1/\rho)\,(\partial\rho/\partial t)$ est toujours positif. On sait que les évolutions à δ positif sont caractéristiques des lames très minces [4], [5]. Le fait qu'on observe de telles évolutions pour les lames relativement épaisses semble devoir être attribué, d'une part à l'absence de modifications structurales dues au réarrangement des cristallites sur le support (le gallium se trouvant à l'état surfondu), et d'autre part à l'influence du dépôt pulvérulent.

3. Couches minces préparées sur support refroidi a 100°K. — 1° *Résistivité en fonction de l'épaisseur.* — La courbe (*b*) de la figure 1 représente les résultats obtenus pour des couches stabilisées sous le vide et à la température de la préparation. La courbe (*c*) se rapporte aux mêmes lames stabilisées à la température ambiante et sous la pression initiale. L'anomalie de la courbe (*a*) a disparu, ce qui est en accord avec l'aspect superficiel des couches obtenues qui conservent leur éclat métallique quelle que soit leur épaisseur.

La résistivité des lames les plus épaisses est inférieure à celle du matériau

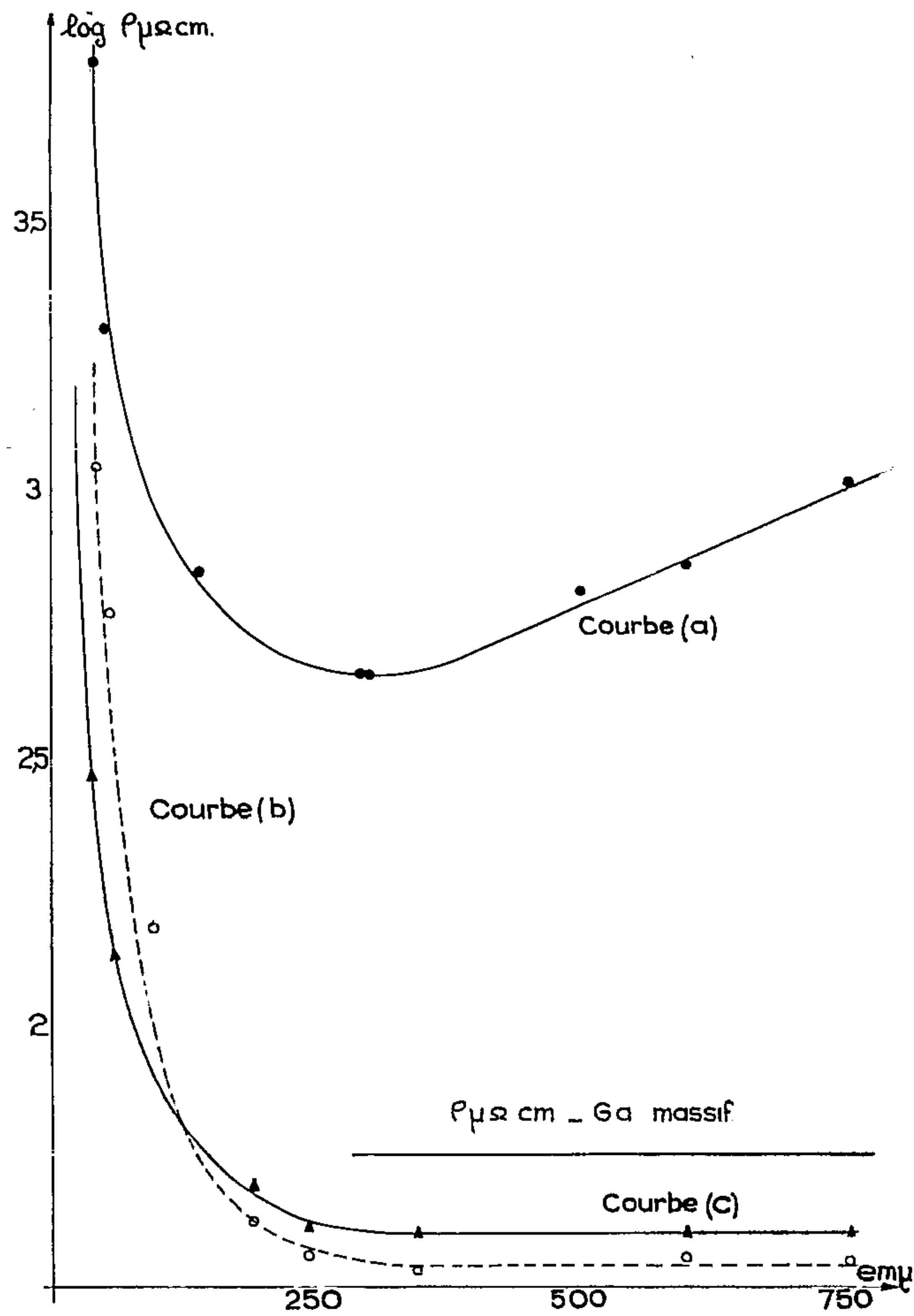

log ρ μΩ cm.
3,5
3
2,5
2
Courbe (a)
Courbe (b)
Courbe (C)
ρ μΩ cm _ Ga massif
250
500
750
e mμ

Fig. 1.

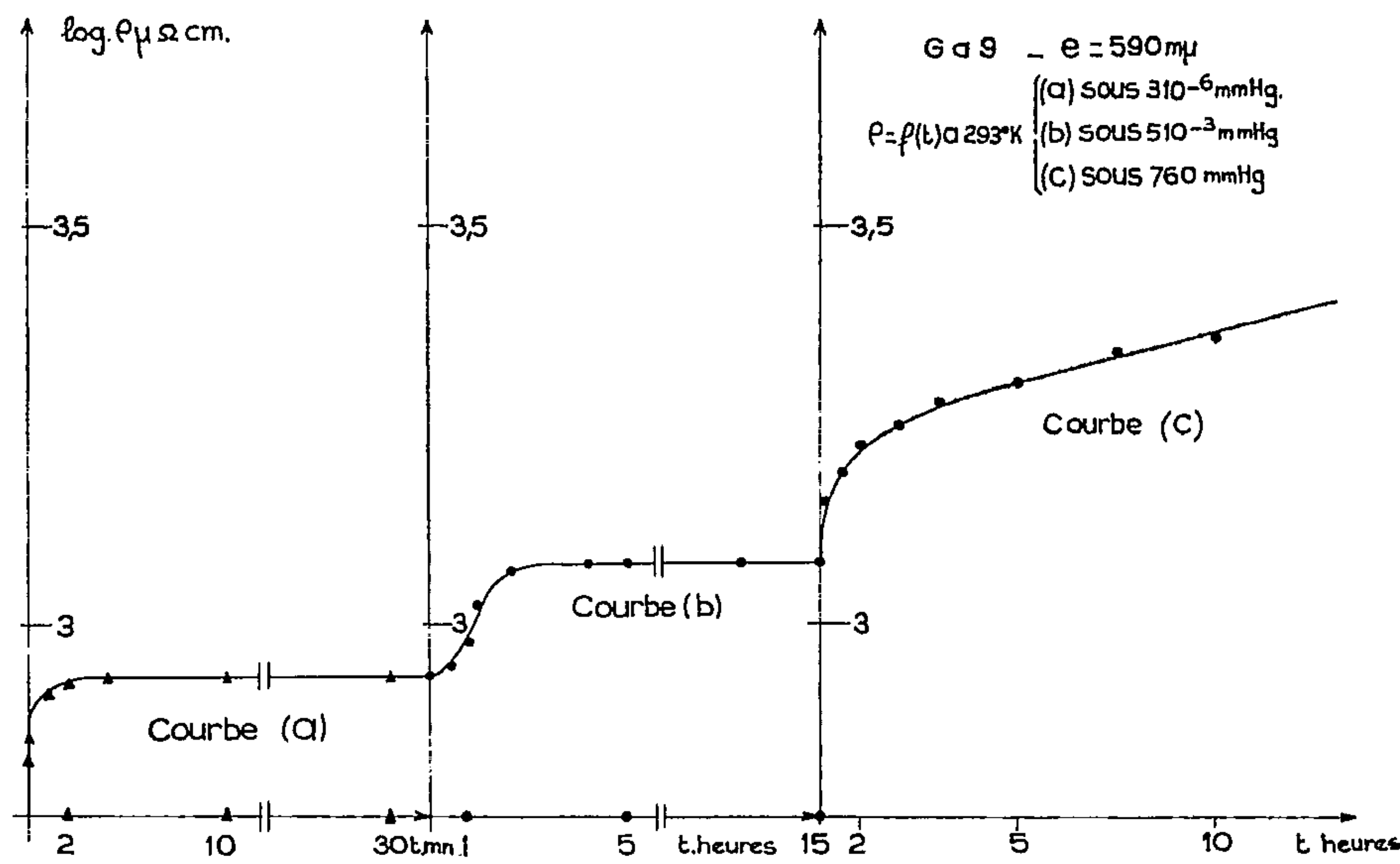

log. ρ μΩ cm.
Ga 9 _ e = 590 mμ
ρ = ρ(t) à 293°K
(a) sous 3 10⁻⁶ mmHg.
(b) sous 5 10⁻³ mmHg
(c) sous 760 mmHg
3,5
3
Courbe (a)
Courbe (b)
Courbe (c)
2
10
30 t.mn
1
5
t. heures
15
2
5
10
t heures

Fig. 2.

massif à la même température (40 μΩ.cm au lieu de 56,8 μΩ.cm à 293°K), mais cela doit être probablement imputé à la méthode pondérale de détermination des épaisseurs.

2° *Évolutions.* — Dès leur préparation à 100°K, les résistivités des couches étudiées présentent l'évolution donnée par la figure 3. Le coefficient d'évolution δ est alors négatif. Après stabilisation dans les mêmes conditions, si on laisse le support se réchauffer jusqu'à la température ordinaire, la résistivité croît avec la température pour des couches d'épaisseur supérieure

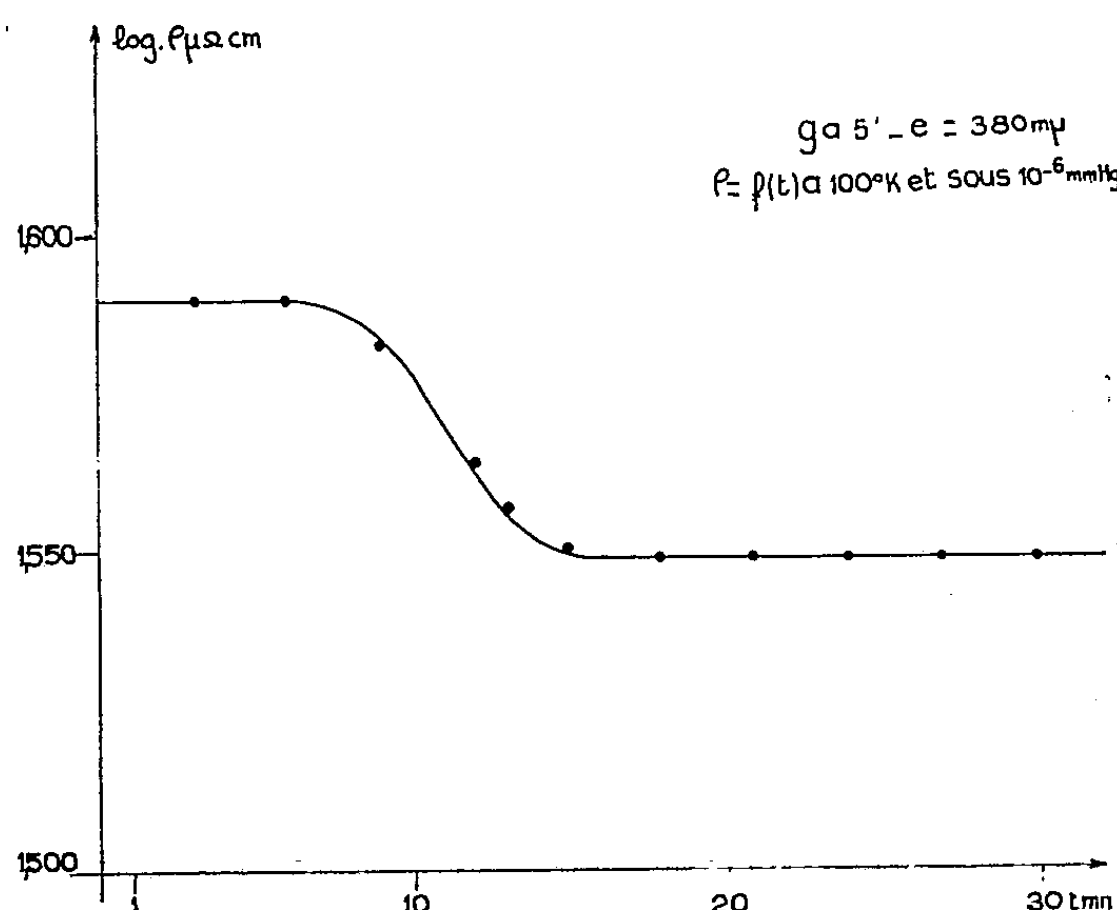


Fig. 3.

à 150 mμ environ, tandis que pour des épaisseurs inférieures, la résistivité décroît avec la température, et ce d'autant plus que l'épaisseur est plus faible [courbes (*b*) et (*c*) de la figure 1].

Après stabilisation à la température ambiante (293°K), et sous le vide de la préparation, la résistivité des couches de gallium ne varie pratiquement plus en fonction du temps et des variations de pression. Si, à nouveau, on refroidit et réchauffe ensuite le support, la variation de la résistivité en fonction de la température donne lieu à un phénomène d'hystérésis. Dans le domaine des températures croissantes (100-293°K) et pour les lames les plus épaisses, le coefficient de température est de l'ordre de 10^{-3}.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) S. MARTINUZZI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1314.

(2) A. BLANC-LAPIERRE, M. PERROT et J. P. DAVID, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1133.

(3) S. MARTINUZZI, *Bulletin d'Information de l'I. E. S. U. A.*, n° 3, décembre 1960, p. 22-23.

(4) A. BLANC-LAPIERRE et M. PERROT, *Mém. Sc. phys.*, fasc. LVII, 1954.

(5) M. PERROT, *Revue des questions scientifiques*, 20 avril 1959.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dispersion du 3.4-benzopyrène dans les solutions aqueuses de polyvinylpyrrolidone.* Note (*) de MM. **Jacques Chambron** et **Charles Sadron**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons dispersé dans l'eau du 3.4-benzopyrène en présence de polyvinylpyrrolidone. Le benzopyrène colloïdal en excès est éliminé par ultracentrifugation. Une fraction de 3.4-benzopyrène demeure dispersée à l'état moléculaire dans la phase aqueuse liquide surnageante avec une concentration environ 1 000 fois plus élevée qu'en l'absence de polymère.

L'étude du mécanisme d'action des hydrocarbures cancérigènes sur les cellules vivantes oriente les recherches vers l'examen des combinaisons de ces constituants avec certaines macromolécules hydrosolubles et en particulier avec les protéines.

C'est dans cette perspective que nous avons étudié la dispersion du 3.4-benzopyrène dans une solution aqueuse de polyvinylpyrrolidone.

1. *Matériel et méthodes.* — Nous avons utilisé de la polyvinylpyrrolidone fabriquée par Rhône-Poulenc. Le fractionnement (précipitation par des mélanges binaires acétone-eau) montre que ce matériel est polydisperse. L'étude des fractions par diffusion de la lumière donne des valeurs de la masse molaire comprises entre 12 000 et 82 000. La masse molaire moyenne en poids est de 40 000.

Le 3.4-benzopyrène (Fluka) a été purifié par précipitation dans un mélange eau-éthanol. Les dosages de contrôle des concentrations en polymère dans les solutions ont été effectués par photocolorimétrie (en présence d'une solution iodo-iodurée, le polymère présente une vive couleur brun acajou dont la densité optique est proportionnelle à sa concentration).

Le 3.4-benzopyrène est dosé directement en solution aqueuse par spectrophotométrie différentielle aux longueurs d'onde des maximums d'absorption 2 990 et 3 890 Å, ainsi que par spectrofluorimétrie au maximum d'émission à 4 070 Å.

2. *Augmentation de la solubilité du 3.4-benzopyrène dans les mélanges eau-alcool en présence de polyvinylpyrrolidone.* — On compare la solubilité du 3.4-benzopyrène dans des solutions hydroalcooliques de titre alcoolique croissant en présence et en l'absence de polyvinylpyrrolidone.

Si dans une solution hydroalcoolique, on disperse une fine suspension de benzopyrène, une partie se dissout et présente une fluorescence bleue (4 030, 4 380, 4 560 et 4 840 $\pm$ 20 Å) dont le spectre est caractéristique de l'état moléculaire. Une partie est dispersée sous forme de microcristaux qui reémettent une lumière de fluorescence verte (5 270 Å) lorsque la suspension est excitée par la raie 3 650 Å du mercure.

Le spectre de fluorescence de ces solutions préparées dans les mêmes

conditions mais en présence de polyvinylpyrrolidone est modifié. On observe :

a. un faible déplacement de toutes les bandes émises;

b. une augmentation de l'intensité réémise dans le bleu;

c. un affaiblissement corrélatif dans le vert.

On admettra donc que la présence de polyvinylpyrrolidone entraîne une augmentation de la concentration du benzopyrène moléculaire et une diminution corrélative des microcristaux. Ces résultats sont confirmés par le dosage spectrophotométrique direct sur les bandes d'absorption du 3.4-benzopyrène après élimination des microcristallites.

3. *Cas des solutions en eau pure.* — Le 3.4-benzopyrène et le polymère sont dissous dans un solvant organique commun : l'éthanol pur. On évapore sous vide à 50° et on lyophilise à —70°C. Le film obtenu est repris par l'eau : la polyvinylpyrrolidone se dissout entièrement et l'on peut obtenir ainsi une solution aqueuse de ce polymère en concentration parfaitement définie. Le benzopyrène est dispersé sous les deux formes moléculaires et microcristallines. On élimine les microcristaux par centrifugation (80 000 g). On obtient ainsi une solution contenant, outre la polyvinylpyrrolidone, du benzopyrène à l'état moléculaire dont la concentration est déterminée par spectrophotométrie en différentiel et fluorométrie en direct.

On observe (en faisant varier la concentration du polymère dans la solution alcoolique initiale) un rapport constant entre la concentration du benzopyrène moléculaire et celle du polymère. Ce rapport est très faible. Sa valeur moyenne est de $6{,}5.10^{-7}$ à la température de 4°C. Elle correspond à 1 mol de benzopyrène pour 100 macromolécules de polyvinylpyrrolidone.

Cependant, la solubilité de l'hydrocarbure dans ces solutions est 1000 fois plus forte que dans l'eau pure [en adoptant pour concentration d'une solution saturée 0,024 μmol/l ([1])], ce qui entraîne des conséquences pratiques importantes.

4. *Mécanisme de solubilisation.* — Nous nous sommes demandé si les molécules de benzopyrène n'étaient pas fixées par des impuretés portées par les molécules de polyvynylpyrrolidone à raison de 1 %.

Des expériences faites avec des polymères de fabrications diverses et avec des échantillons soigneusement purifiés par reprécipitations fractionnées ou par chromatographie, donnent toujours — à la limite de la précision expérimentale — le même résultat.

Nous rechercherons ultérieurement si l'oxygène dissous, ou la présence d'ions métalliques résiduels, ne peuvent présenter une certaine influence.

D'autre part, les spectres d'absorption du 3.4-benzopyrène moléculaire dans les solutions contenant la polyvinylpyrrolidone sont semblables à ceux qu'on obtient en s'adressant à des solutions de 3.4-benzopyrène dans l'éthanol ou un solvant organique aliphatique. Ils présentent en effet le même nombre de bandes, tout au moins dans le domaine spectral que nous avons exploré (2 600-4 000 Å). On constate cependant que ces bandes sont

déplacées vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome) et qu'il existe également pour tous les pics, une hypochromocité marquée.

C'est cette similitude entre les spectres qui nous a autorisés à affirmer que le 3.4-benzopyrène existe à l'état moléculaire dans ces solutions aqueuses.

Dans l'état actuel de ces travaux, nous ne prétendons pas fournir une explication au mécanisme de solubilisation du 3.4-benzopyrène dans l'eau provoqué par la présence de polyvinylpyrrolidone.

De toute évidence ou bien 1 mol sur 100 de polyvinylpyrrolidone présente un site actif susceptible de fixer 1 mol de benzopyrène, ou bien il s'agit d'un phénomène concerté : 100 mol de polyvinylpyrrolidone coopérant pour stabiliser une seule molécule de benzopyrène.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) H. Weil-Malherbe, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 351.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg*
et *Institut de Physique biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Nature de la phase catalytique dans la réaction d'oxydation de l'hydrogène sulfuré sur masse de contact au nickel.* Note (*) de Mme **Denise Delafosse**, MM. **Pierre Barret**, **Michel Abon** et Mlle **Aleth Lavier**, présentée par M. Louis Hackspill.

Comme nous l'avons établi dans un travail antérieur, lorsque la masse de contact est préparée par réduction du sulfate de nickel anhydre par l'hydrogène sulfuré gazeux à 250°C, la phase catalytique est le sulfure NiS_2 (1). Pour déterminer le mécanisme de l'activité catalytique, il importe de savoir si celle-ci est due nécessairement à NiS_2, ou dans le cas contraire, de préciser sous quelle forme le nickel intervient dans cette réaction et en particulier s'il est indispensable ou non qu'il soit lié à un ou plusieurs atomes de soufre. Nous avons comparé à l'activité de NiS_2 grâce à une

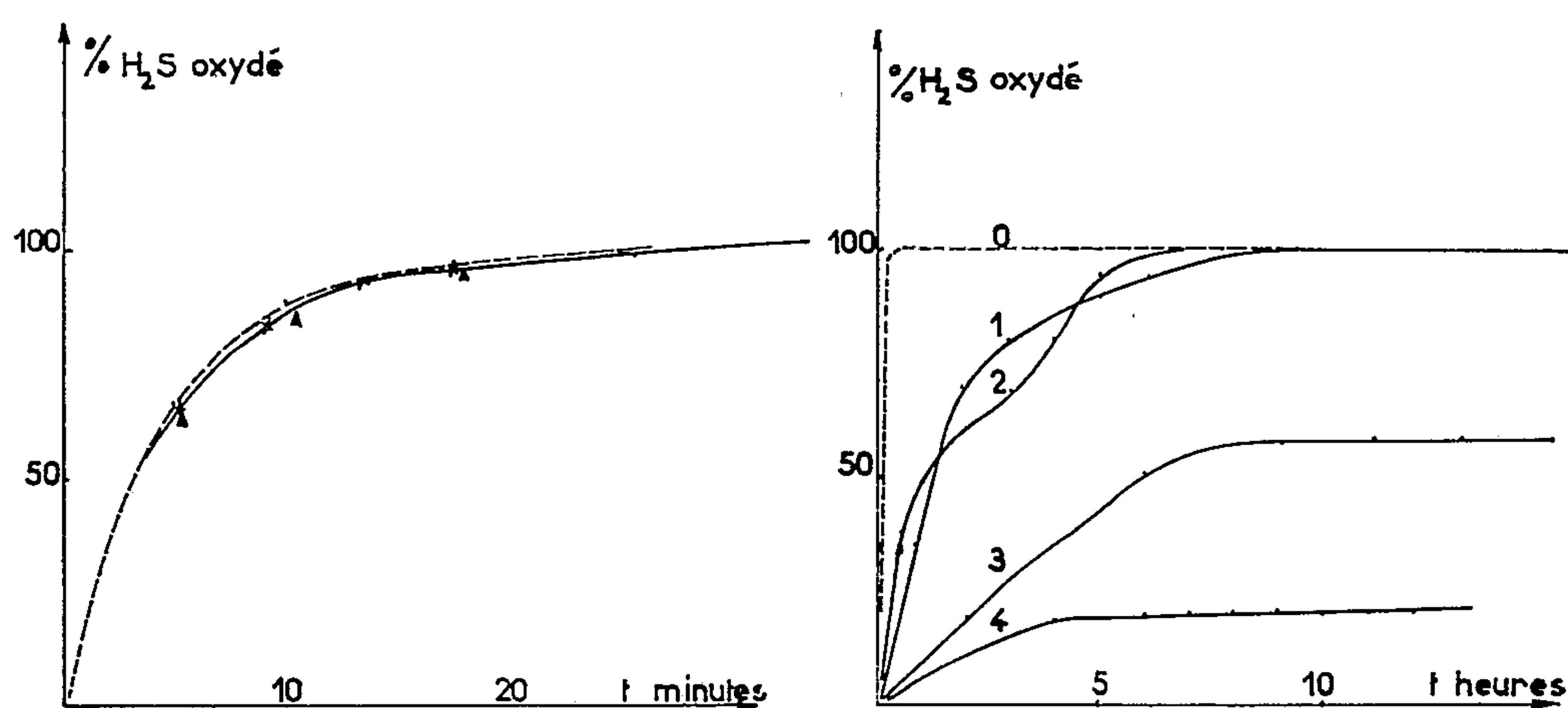


Fig. 1. Fig. 2.

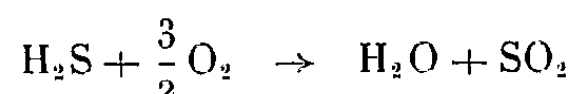
Fig. 1. — Mise en régime de l'oxydation catalytique de H_2S sur les sulfures de nickel : —·— NiS_2; × NiS; △ Ni_3S_2.

Fig. 2. — Mise en régime de l'oxydation catalytique de H_2S sur le nickel métallique et certains de ses sels : (0) NiS_2; (1) Ni métallique; (2) $NiCl_2$; (3) $NiSO_4$; (4) NiO.

méthode décrite dans une précédente Note (1) celle des différents sulfures stables (Ni_3S_2, NiS) à la température fixée (2), soit 200°C, puis celles d'autres composés du nickel tels que $NiSO_4$, $NiCl_2$, NiO, et finalement celle du nickel lui-même.

Les catalyseurs sont sous forme de poudre de granulométrie constante (exception faite des expériences relatives au nickel métallique plus finement divisé), et utilisés en lit fluidisé. Les trois sulfures sont préparés sélectivement en phase solide gaz, à partir des sels anhydres de nickel convenablement choisis (3), et les autres composés sont soigneusement déshydratés. Les transformations des masses de contact sont suivies par radiocristallographie et analyse chimique, en fonction du temps de catalyse.

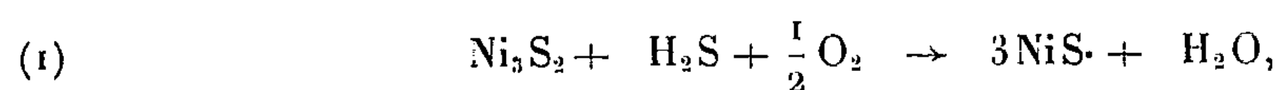
CATALYSE PAR LES SULFURES DE NICKEL. — La figure 1, sur laquelle la courbe en pointillé représente la mise en régime de l'oxydation catalytique sur NiS_2, montre que l'activité des sulfures de nickel stables à 200°C est rigoureusement identique. Dans les trois cas, la réaction



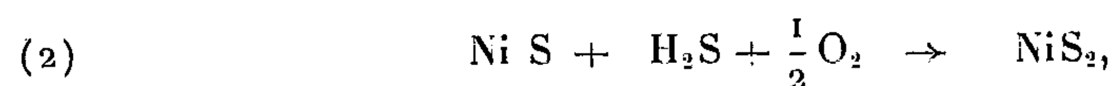
$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow H_2O + SO_2$$

est quantitativement réalisée.

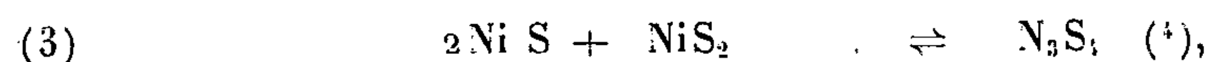
TRANSFORMATION DE CES SULFURES. — 1° Ni_3S_2 *rhomboédrique* ($a_0 = 4{,}042$ Å, $\alpha = 90°{,}3$). — On constate l'apparition progressive des réseaux de NiS rhomboédrique ($a_0 = 5{,}64$, $\alpha = 116°{,}37$) puis de NiS_2 cubique en faible proportion ($a_0 = 5{,}687$) au bout de 2 h de catalyse. Le réseau de Ni_3S_2 disparaît complètement au bout de 10 h; celui de Ni_3S_4 apparaît alors puis se transforme en NiS_2. On peut supposer les réactions suivantes :



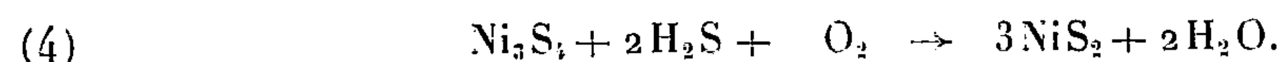
$$(1)\qquad Ni_3S_2 + H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 3NiS + H_2O,$$



$$(2)\qquad NiS + H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NiS_2,$$



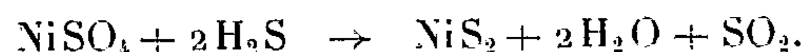
$$(3)\qquad 2NiS + NiS_2 \rightleftharpoons N_3S_4\ (^4),$$



$$(4)\qquad Ni_3S_4 + 2H_2S + O_2 \rightarrow 3NiS_2 + 2H_2O.$$

2° NiS *rhomboédrique*. — Après 6 h d'activité catalytique, apparaît le réseau de NiS_2 cubique conformément à la réaction (2).

3° NiS_2 *cubique*. — Les résultats obtenus dans ce cas ne sont pas très reproductibles; on peut néanmoins noter qu'il se forme du sulfate de nickel plus ou moins hydraté, dans des proportions très différentes suivant que le disulfure en contient ou non de faibles quantités avant la catalyse. Le sulfate de nickel résiduel peut jouer le rôle de germes cristallins pour la réaction $NiS_2 + 3O_2 \rightarrow NiSO_4 + SO_2$; un état d'équilibre dynamique est susceptible de s'établir entre cette réaction et la transformation du sulfate en sulfure suivant la réaction



$$NiSO_4 + 2H_2S \rightarrow NiS_2 + 2H_2O + SO_2.$$

CATALYSE PAR LES AUTRES COMPOSÉS DU NICKEL ET LE NICKEL MÉTALLIQUE. — Après examen de la figure 2, on constate que pour le nickel métallique et ses sels, la mise en régime est très lente et dans certains cas (catalyse à NiO et $NiSO_4$), l'oxydation quantitative du H_2S n'est pas atteinte. Notons en outre qu'après le temps nécessaire à l'établissement du régime catalytique, ce dernier est rapidement atteint lorsqu'après un arrêt on admet à nouveau le mélange gazeux réactionnel.

ÉTUDE DE LEUR TRANSFORMATION. — Dans le cas du chlorure et du sulfate, on n'observe aux rayons X que le passage des sels anhydres aux sels hydratés après 4 h de catalyse. La présence de sulfure est rendue évidente

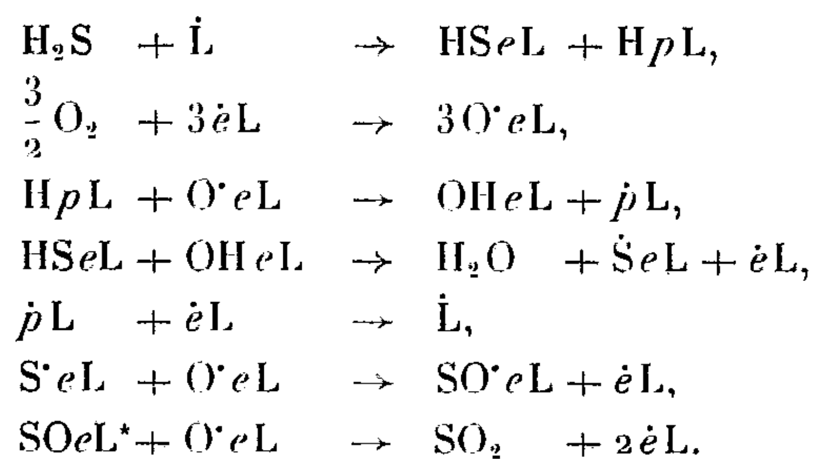
par la formation d'une couche noire superficielle, et confirmée par l'analyse chimique : on trouve 2 % de sulfure formé dans le cas du chlorure après 10 h de catalyse et moins de 1 % pour le sulfate après 18 h. Les réseaux des sulfures sont donc masqués par ceux des sels cristallisés, mais d'après nos travaux antérieurs il s'agirait de NiS_2. Pour l'oxyde, on constate seulement un léger noircissement de la poudre. Enfin pour le nickel métallique, nous avons mis en évidence aux rayons X la formation de Ni_3S_2 après 10 h de catalyse et l'analyse chimique indique une proportion de soufre d'environ 0,5 %, mais le métal étant très pulvérulent, cette valeur n'est pas comparable à celles obtenues dans les autres cas.

De ces résultats nous tirons les conclusions suivantes :

1° La réaction d'oxydation catalytique d'H_2S n'est obtenue que lorsque l'ion Ni^{++} est lié au soufre. La quantité minimale nécessaire au rendement quantitatif de la réaction dépend de la granulométrie et correspond à la formation d'une couche superficielle de sulfure; dans les conditions expérimentales choisies elle est d'environ 2 %.

2° L'activité catalytique des masses de contact au nickel non préalablement sulfurées dépend finalement de leur cinétique de sulfuration en cours de catalyse et la phase catalytique superficielle correspond aux sulfures qui se formeraient dans des conditions expérimentales identiques (3). Cette phase est elle-même susceptible de se transformer au cours de l'activité catalytique.

3° Les sulfures de nickel, comme semi-conducteurs, sont susceptibles de posséder des valences libres et l'on peut envisager un mécanisme catalytique basé sur la chimisorption (5), comme le suivant :



$$\begin{aligned}
&H_2S + \dot{L} &&\rightarrow HSeL + HpL,\\
&\tfrac{3}{2}O_2 + 3\dot{e}L &&\rightarrow 3O^{\cdot}eL,\\
&HpL + O^{\cdot}eL &&\rightarrow OHeL + \dot{p}L,\\
&HSeL + OHeL &&\rightarrow H_2O + \dot{S}eL + \dot{e}L,\\
&\dot{p}L + \dot{e}L &&\rightarrow \dot{L},\\
&S^{\cdot}eL + O^{\cdot}eL &&\rightarrow SO^{\cdot}eL + \dot{e}L,\\
&SOeL^{*} + O^{\cdot}eL &&\rightarrow SO_2 + 2\dot{e}L.
\end{aligned}$$

L représente le réseau de la surface du catalyseur susceptible de créer des électrons libres (*e*L) ou des trous libres (*p*L). L'astérisque signifie la présence d'une valence libre.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) P. BARRET, J. LEFEBVRE et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2204.

(2) T. ROSENQVIST, *J. Iron and Steel Inst.*, 176, 1954, p. 37-54.

(3) D. DELAFOSSE et P. BARRET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2964.

(4) D. LUNQVIST, *Arkiv for Kemi Mineralogi Geologi*, Bd. 24 A, n° 21, 1957, p. 1.

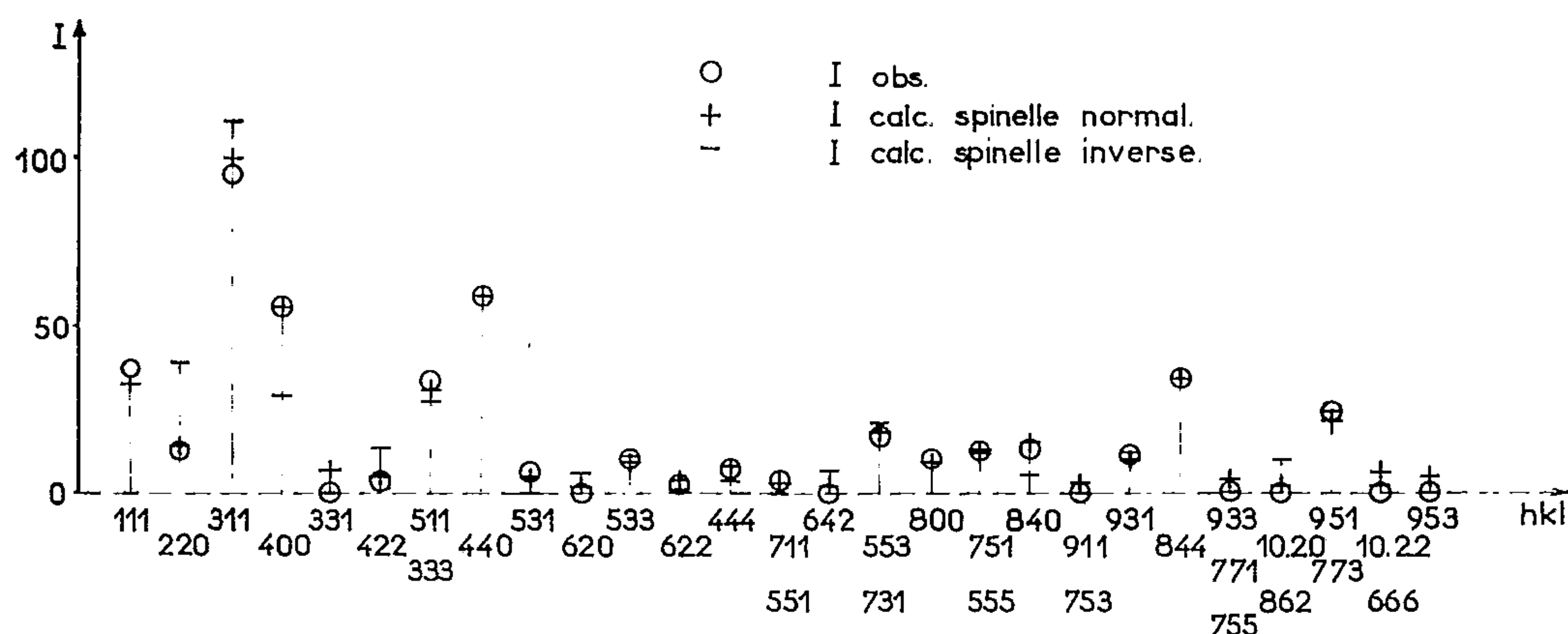
(5) TH. WOLKENSTEIN, *Advances in catalysis*, 1960, p. 189-265.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un composé ternaire du titane trivalent : le spinelle* $MgTi_2O_4$. Note (*) de M. **André Lecerf**, transmise par M. Paul Pascal.

Un spinelle de formule $MgTi_2O_4$ est obtenu par réduction par le carbone à 1400°C d'un mélange de titanates $MgTi_2O_5$ et $MgTiO_3$; la magnésie en excès est éliminée à l'acide chlorhydrique. Le nouveau composé est du type normal, avec un paramètre $a = 8{,}474 \pm 0{,}002$ Å. Ce résultat confirme la tendance du titane trivalent à la coordinence 6 dans les composés oxygénés.

La préparation de composés ternaires oxygénés du titane trivalent est un problème délicat : Ti_2O_3 réduit de nombreux oxydes métalliques; il est sans action ou réagit difficilement avec les autres. Le recours à des méthodes indirectes est généralement indispensable. Dans un travail récent, en collaboration avec A. Hardy [1], nous avons préparé ainsi un spinelle $MnTi_2O_4$ par réduction de TiO_2 par un excès de manganèse.



Cette méthode était exclue pour le magnésium, qui réduit TiO_2 au stade métallique [2]. Ti_2O_3, d'autre part, ne réagit pas, même à 1500°C, avec l'oxyde de magnésium. Nous avons eu recours à la réduction de titanates de magnésium par le carbone.

Le dititanate $MgTi_2O_5$ et le métatitanate $MgTiO_3$ utilisés sont préparés par action du carbonate de magnésium sur le rutile à 1300 °C. Le carbone employé est un noir d'acétylène.

La réaction est effectuée à 1400 °C en nacelle de graphite à l'intérieur d'un tube d'alumine frittée parcouru par un courant d'argon. Le carbone réduit $MgTi_2O_5$ avec formation de Ti_2O_3, de MgO et d'une phase cubique à faces centrées inconnue. Celle-ci se forme également, accompagnée de MgO, lors de la réduction de $MgTiO_3$ dans des conditions identiques.

L'action du carbone sur un mélange des deux titanates préparés simultanément donne d'autant plus de magnésie que le rapport Mg/Ti est plus

élevé. La quantité de Ti_2O_3 formée diminue lorsque ce rapport augmente; elle devient nulle pour $Mg/Ti > 0{,}7$.

Le produit obtenu à partir du mélange correspondant à $Mg/Ti = 0{,}7$, finement broyé est traité, à l'abri de l'air, à l'acide chlorhydrique 4 N : la magnésie présente est dissoute et seule subsiste la phase nouvelle, de couleur noire.

Celle-ci est mise en solution après fusion au pyrosulfate de potassium et reprise à l'acide sulfurique. Le titane est séparé par précipitation à l'ammoniaque à l'état de TiO_2; le magnésium est dosé sous forme de pyrophosphate, l'oxygène est obtenu par différence. La composition répond sensiblement à la formule $MgTi_2O_4$:

	% exp.	% théor.
Mg	13,5	13,2
Ti	51,4	52,0
O	35,1	34,8

La réduction du métatitanate correspond à l'équation


$$2\,MgTiO_3 + C = MgTi_2O_4 + MgO + CO.$$

$MgTi_2O_4$ a pour paramètre $a = 8{,}474 \pm 0{,}002$ Å. Toutes les raies observées satisfont aux conditions d'existence du groupe d'espace $Fd\,3\,m$.

La densité a été mesurée au picnomètre avec utilisation du bromoforme :

$$d = 4{,}05 \pm 0{,}05.$$

On en déduit le nombre de motifs par maille : $Z = 8$.

$MgTi_2O_4$ a donc une structure spinelle.

En vue de déterminer la position des cations Mg^{2+} et Ti^{3+} dans l'empilement cubique à faces centrées des ions oxygène, nous avons mesuré au microdensitomètre Vassy l'intensité des raies du spectre Debye-Scherrer. Les intensités observées ont été comparées à celles que donne le calcul pour un spinelle de même formule, soit de type normal, soit de type inverse (*fig.*).

La concordance est excellente entre les valeurs expérimentales et les intensités théoriques relatives au type normal. $MgTi_2O_4$ est un spinelle direct à la précision des mesures près : les ions Ti^{3+} occupent les positions octaédriques, les ions Mg^{2+} les sites tétraédriques. Le spinelle $MnTi_2O_4$ dont nous avons précédemment étudié la structure était également de type normal. Cette concordance confirme la tendance du titane trivalent à la coordinence 6 dans les composés oxygénés.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) A. Lecerf et A. Hardy, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 131.

(2) W. Kroll, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 78, 1940, p. 36.

(*Faculté des Sciences de Rennes, Laboratoire de Chimie minérale A.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation d'hydrates mixtes du type* δ-FeOOH *par oxydation anodique d'alliages.* Note (*) de M. **Jean-Camille Petit**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation anodique à la température ambiante du fer et des alliages de composition 2Fe-M (M = Ni, Co ou Mn) en milieu basique ou neutre, a permis de préparer l'hydrate de fer δ-FeOOH et les hydrates mixtes ferromagnétiques δ-$(Fe_{2/3}M_{1/3})OOH$.

Nous avons montré antérieurement que, par oxydation anodique du fer et d'un certain nombre de ses alliages, il était possible d'obtenir, à température ambiante, soit des ferrites [1] en opérant en milieu neutre avec une densité de courant de 0,015 A/cm^2, soit des hydroxydes basiques [2] en opérant en milieu alcalin avec une densité de courant de 0,0025 A/cm^2.

Au cours de cette étude, nous avons observé, en milieu basique et neutre, la formation d'hydrates de types δ pour des densités de courant de l'ordre de 0,025 A/cm^2. Le fer ou les alliages Fe-Ni à 33 % de nickel, Fe-Co à 36 % de cobalt et Fe-Mn à 33 % de manganèse, sont utilisés comme anode, la cathode est constituée par une feuille de platine. L'électrolyte est, soit

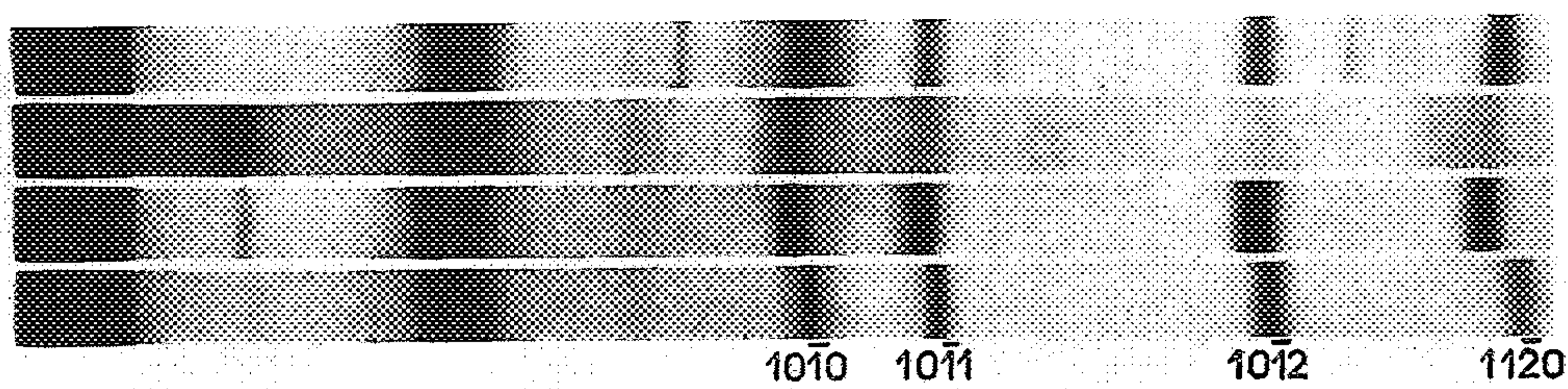


Fig. 1.

une solution de soude N/100, soit une solution de chlorure de sodium N/10. Après quelques heures d'électrolyse avec une densité de courant de 0,025 A/cm^2 environ, on obtient dans la région anodique un dépôt qu'on filtre, lave et sèche sous vide en présence de P_2O_5. Les produits ainsi formés ont été étudiés par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre multiple de Wolff associée à un monochromateur Guinier (rayonnement K_α du fer). Les spectrogrammes (*fig.* 1) présentent quatre raies caractéristiques et l'on constate que les paramètres varient d'un composé à l'autre. On remarque, d'autre part, l'aspect très diffus des raies de diffraction, indiquant que le produit obtenu est microcristallin. Le diagramme présente certaines analogies avec celui de l'hydrate de Van Bemmelen, produit d'hydrolyse du ferrite de sodium [7]; mais il apparaît sur le diagramme de l'hydrate de Van Bemmelen plusieurs raies supplémentaires de faible intensité.

(*a*) δ-FeOOH + Fe_3O_4; (*b*) δ-(Fe, Ni)OOH; (*c*) δ-(Fe, Co)OOH; (*d*) δ-(Fe, Mn)OOH.

O. Glemser et E. Gwinner [3] ont les premiers obtenu un produit de même structure qu'ils ont nommé δ-Fe_2O_3, tandis que W. Feitknecht [4], J. D. Bernal, D. R. Dasgupta et A. L. Mackay [5], M. H. Francombe et H. P. Rooksby [6] ont adopté la formule δ-FeOOH. Ces derniers auteurs ont proposé une structure de symétrie hexagonale. Les paramètres cristallins que nous avons déterminés sur les différents composés sont :

δ-FeOOH.	δ-(Fe, Ni) OOH.	δ-(Fe, Co) OOH.	δ-(Fe, Mn) OOH.
$a = 2{,}95_5$	$a = 2{,}96_5$	$a = 2{,}97$	$a = 2{,}90_5$
$c = 4{,}56_5$	$c = 4{,}59_5$	$c = 4{,}56_5$	$c = 4{,}55_5$
$\frac{c}{a} = 1{,}54_5$	$\frac{c}{a} = 1{,}55$	$\frac{c}{a} = 1{,}54$	$\frac{c}{a} \doteq 1{,}57$

Le tableau suivant indique les raies observées ainsi que les équidistances réticulaires correspondantes :

	δ-FeOOH.		δ-(Fe, Ni)OOH.		δ-(Fe, Co)OOH.		δ-(Fe, Mn)OOH.	
hkil.	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$
$(10\bar{1}0)$.....	2,56	2,56	$2{,}56_5$	2,57	2,57	2,57	$2{,}51_5$	2,52
$(10\bar{1}1)$.....	2,23	2,23	2,24	2,24	2,24	2,24	2,20	2,20
$(10\bar{1}2)$.....	1,70	1,70	1,71	1,71	$1{,}70_5$	1,71	1,69	1,69
$(11\bar{2}0)$.....	1,48	1,48	1,48	1,48	1,49	$1{,}48_5$	1,45	1,45

Il nous semble possible de donner à ces hydrates la formule générale suivante : δ-$(Fe_{2/3}, M_{1/3})$ OOH dans laquelle M représente Ni, Co ou Mn;

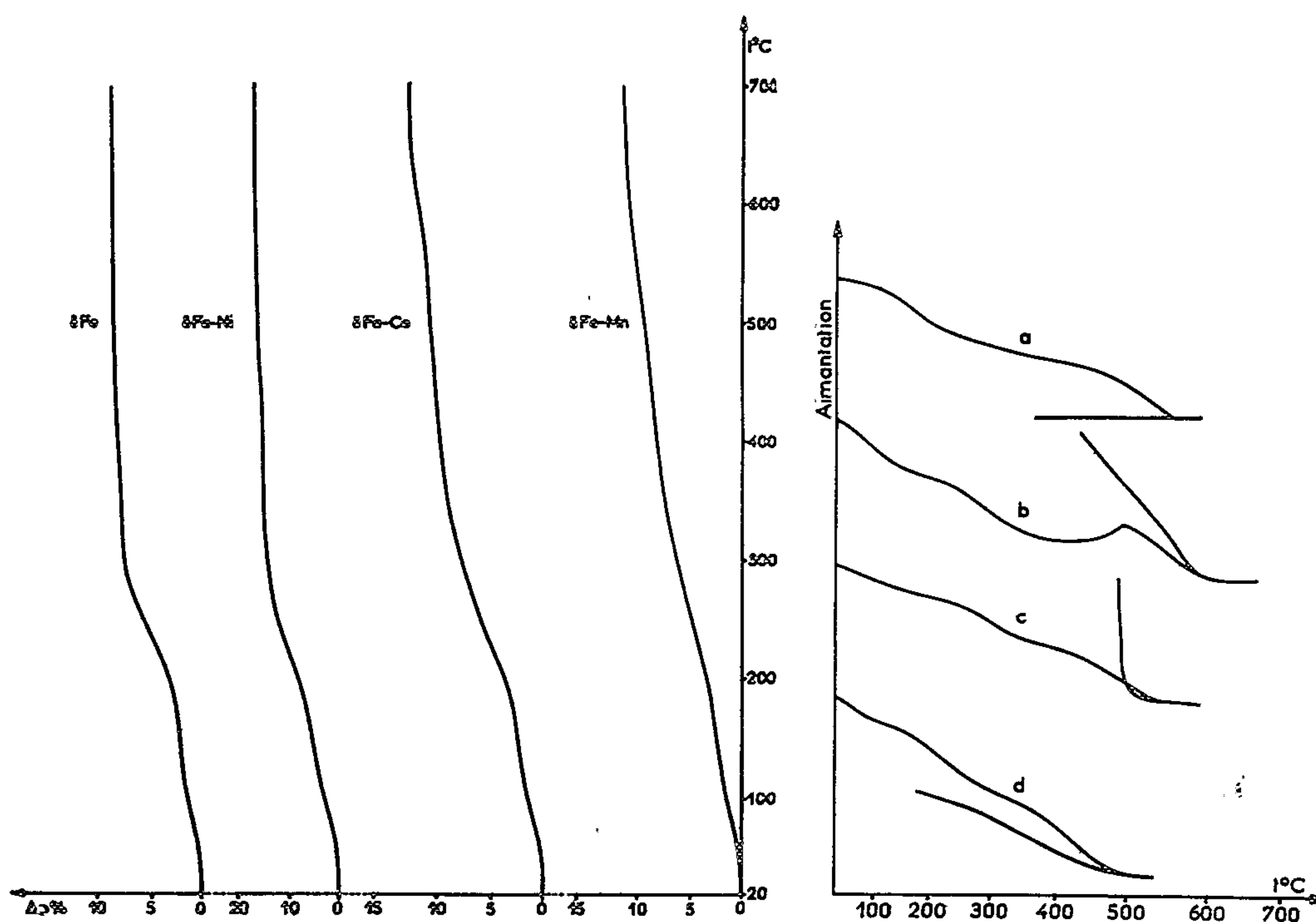
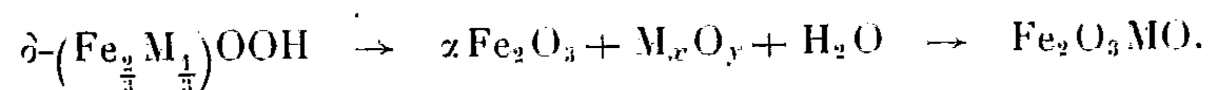


Fig. 2. Fig. 3.

en effet à haute température (1200°C) ils se transforment en ferrites équimoléculaires, c'est-à-dire avec un rapport Fe/M égal à 2, conformément aux réactions suivantes :



$$\delta\text{-}(Fe_{\frac{2}{3}}M_{\frac{1}{3}})OOH \rightarrow \alpha Fe_2O_3 + M_xO_y + H_2O \rightarrow Fe_2O_3MO.$$

L'analyse par les rayons X montre que l'hydrate ferrique se transforme à partir de 200°C, en sesquioxyde de fer rhomboédrique et que les hydrates mixtes se dissocient vers 300°C, en donnant le sesquioxyde de fer et l'oxyde du métal M stable à cette température, NiO, CO_3O_4 ou Mn_2O_3 respectivement; les deux oxydes se combinent ensuite à haute température pour former le ferrite.

La déshydratation progressive qu'on peut suivre sur les spectrogrammes est confirmée par thermogravimétrie (*fig.* 2). L'analyse chimique ne révèle la présence que de cations trivalents.

Nous avons donc mis en évidence une série isomorphe de δ-FeOOH. Les produits ainsi formés possèdent des propriétés ferromagnétiques (susceptibilité de l'ordre de 10^{-2} C. G. S.), le ferromagnétisme pouvant s'expliquer par l'inégale distribution des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques du réseau ([6]). Les réactions indiquées ci-dessus se manifestent dans l'allure des courbes thermomagnétiques (*fig.* 3). A la température de l'azote liquide, l'aimantation est environ de 25 à 30 % plus élevée qu'à la température ordinaire.

Nous avons donc réussi à préparer par oxydation anodique l'hydrate de fer δ-FeOOH et les hydrates mixtes $\delta\text{-}(Fe_{2/3}\,M_{1/3})OOH$. En se référant à nos deux Notes précédentes ([1]), ([2]), il apparaît que l'oxydation anodique permet d'obtenir, par accroissement de la densité de courant, l'hydroxyde basique, puis le ferrite, enfin l'hydrate δ.

(*) Séance du 15 mai 1961.

([1]) H. Forestier et J.-C. Petit, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4367.
([2]) J.-C. Petit, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 878.
([3]) O. Glemser et E. Gwinner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 240, 1939, p. 163.
([4]) W. Feitknecht, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 34.
([5]) J. D. Bernal, D. R. Dasgupta et A. L. Mackay, *Clay minerals bulletin*, 4, 1959, p. 15.
([6]) M. H. Francombe et H. P. Rooksby, *Clay minerals bulletin*, 4, 1959, p. 1.
([7]) J. Théry, R. Collongues et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1065.

(*Faculté des Sciences de Strasbourg,
Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les équilibres d'oxydoréduction des oxydes de tungstène.* Note (*) de Mme **Christiane Choain** et M. **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Chaudron.

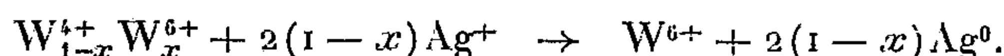
La composition chimique des oxydes de tungstène, non stœchiométriques, dépend de la température et de la pression d'oxygène à l'équilibre. La position des domaines de stabilité des oxydes α, β, γ et δ a été déterminée dans le diagramme W-O et dans le diagramme de Chaudron.

Le domaine de stabilité des oxydes de tungstène en équilibre avec un mélange gazeux oxydoréducteur H_2-H_2O a été étudié en 1920 par G. Chaudron ([1]) qui distinguait, à cette époque, trois oxydes WO_3-W_4O_{11} et WO_2. Des études radiocristallographiques plus récentes ([2]) ont montré que ces différents oxydes présentaient des variations appréciables de composition chimique et que le diagramme W—O contenait entre WO_3 et W_4O_{11} une nouvelle phase également non stœchiométrique.

Ces quatre oxydes désignés par les lettres α, β, γ et δ (compositions moyennes : $\alpha\,(WO_{3,0})$, $\beta\,(WO_{2,90})$, $\gamma\,(WO_{2,70})$, $\delta\,(WO_{2,0})$ réagissent sur un mélange gazeux H_2-H_2O suivant quatre réactions d'équilibre : $\alpha \rightleftharpoons \beta$ (1); $\beta \rightleftharpoons \gamma$ (2); $\gamma \rightleftharpoons \delta$ (3) et $\delta \rightleftharpoons W$ (4); auxquelles correspondent quatre constantes d'équilibre K_1, K_2, K_3 et K_4 ($K = p_{H_2O}/p_{H_2}$). Les courbes de variation de K_1, K_2, K_3 et K_4 en fonction de la température délimitent dans le diagramme de Chaudron (T°C, % H_2O), quatre régions de stabilité des oxydes. A l'intérieur de chacun de ces domaines de stabilité, la composition de l'oxyde non stœchiométrique est une fonction de la température et du rapport p_{H_2O}/p_{H_2}.

La position des domaines des oxydes α, β, γ et δ a été déterminée dans le diagramme W-O et dans le diagramme de Chaudron par analyse chimique d'oxydes obtenus à l'équilibre dans un appareil à circulation continue d'un mélange gazeux H_2-H_2O de composition connue ([3]). Pour les teneurs élevées en eau, nous avons remplacé l'hydrogène par un mélange hydrogène-azote riche en azote, ce qui nous permet de réaliser des atmosphères gazeuses où le rapport $p_{H_2O}/(p_{H_2O} + p_{H_2})$ peut atteindre 99,9 % avec une bonne précision.

Les produits trempés sont analysés par dissolution au voisinage de 100°C par une solution sodique de pH 13 contenant un oxydant : le complexe argento-sulfocyanure de potassium (SCNAg, *n*-SCNK) ([4]). L'oxyde de formule WO_{2+x} (de formule développée $W^{4+}_{1-x}W^{6+}_{x}O^{--}_{2+x}$) avec x compris entre 0 et 1, se dissout suivant la réaction



$$W^{4+}_{1-x}W^{6+}_{x} + 2(1-x)\,Ag^{+} \rightarrow W^{6+} + 2(1-x)\,Ag^{0}.$$

Le dosage de l'argent métal recueilli par simple filtration, donne la valeur de x.

Nous avons systématiquement suivi à plusieurs températures différentes les variations de composition des oxydes de tungstène en fonction des teneurs en eau $[p_{H_2O}/(p_{H_2O} + p_{H_2})$ variant de 0 à 99,9 %]. Les résultats, contrôlés par analyse radiocristallographique, sont représentés par les figures 1, 2 et 3.

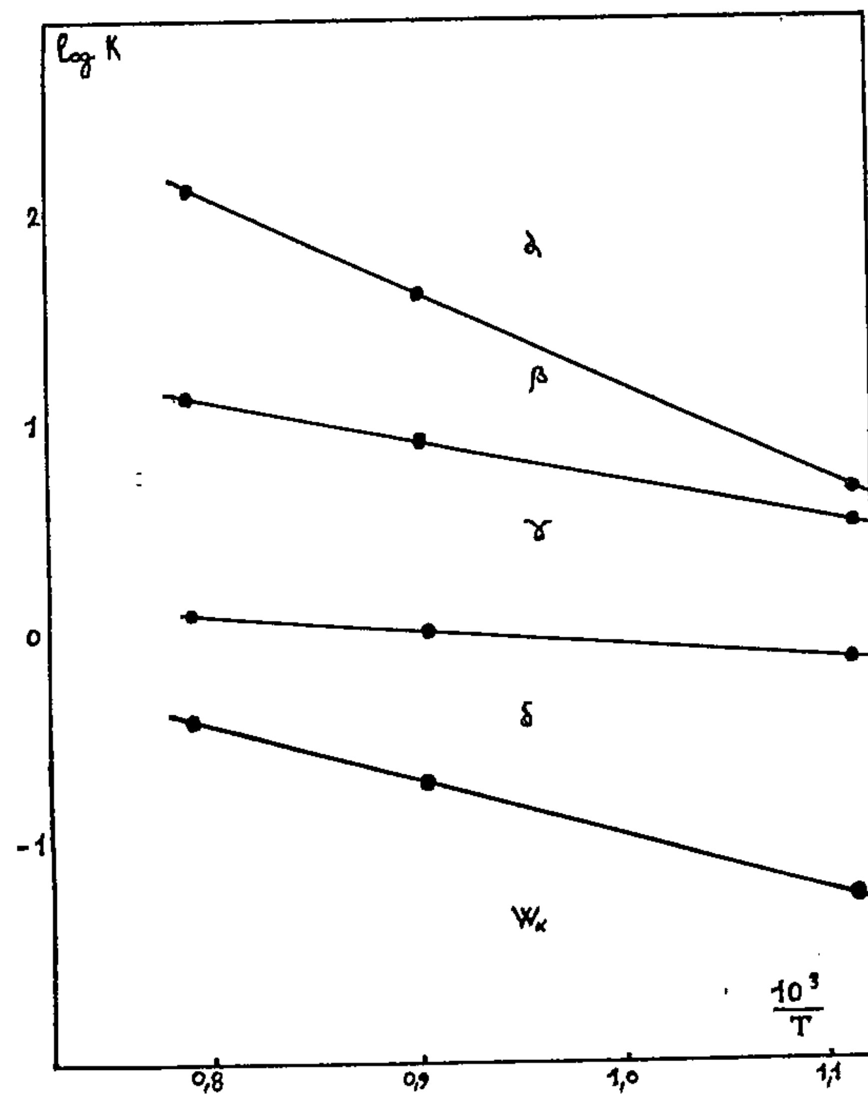


Fig. 1. — Variations de K_1, K_2, K_3 et K_4 en fonction de la température absolue ($K = p_{H_2O}/p_{H_2}$).

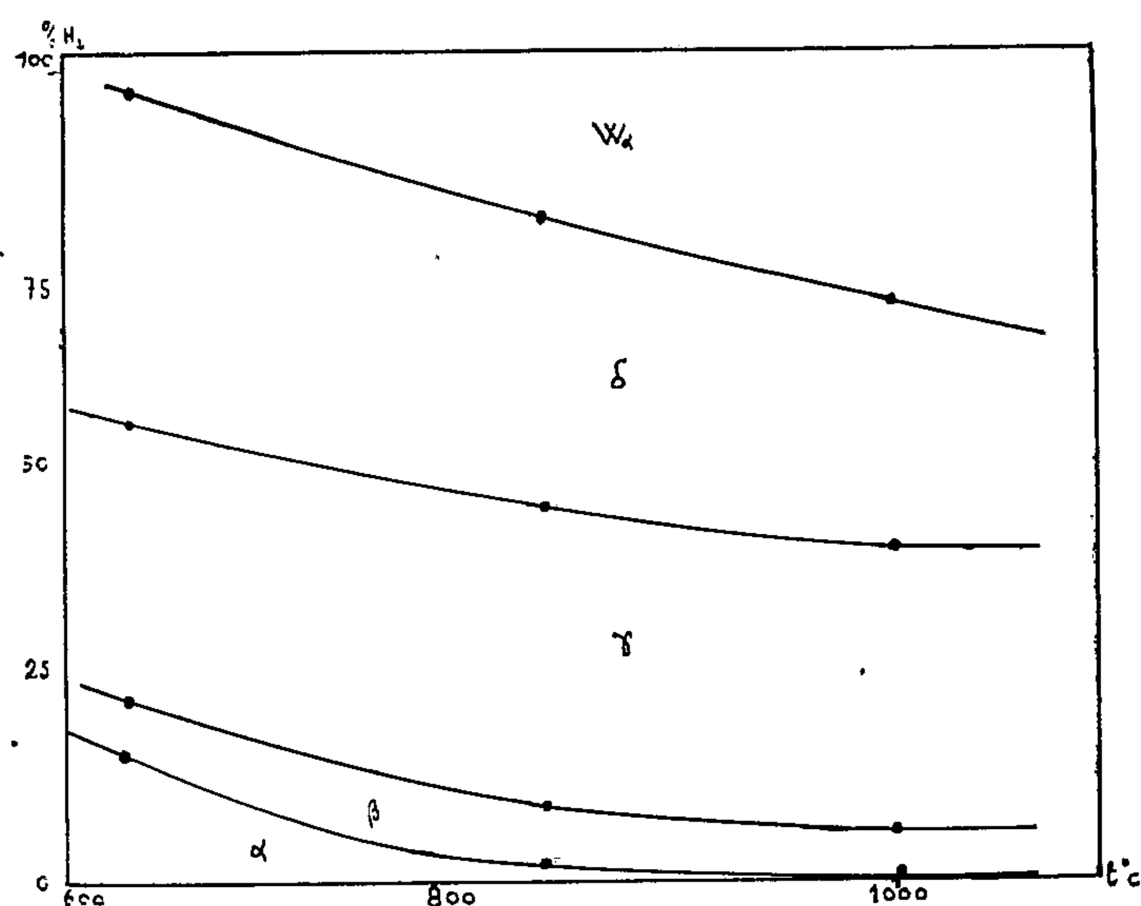


Fig. 2. — Domaines de α, β, γ, δ et Wα dans le diagramme de Chaudron (T°C, % H_2O).

Entre 600 et 1100°, les variations des constantes K_1, K_2, K_3 et K_4 correspondent aux équations (*fig.* 1)

$$\log K_1 = -\frac{4\,000}{T} + 5{,}29, \qquad \log K_2 = -\frac{2\,130}{T} + 2{,}92,$$

$$\log K_3 = -\frac{860}{T} + 0{,}858, \qquad \log K_4 = -\frac{2\,250}{T} + 1{,}39.$$

Les valeurs des constantes K_3 et K_4 sont sensiblement celles déjà indiquées par G. Chaudron [1]. La figure 2 représente la position des domaines de stabilité des cinq phases α, β, γ, δ et tungstène-métal (W_α) dans le diagramme de Chaudron (T°C, % H_2O). Il suffit d'une trace d'hydrogène dans la vapeur d'eau au-dessus de 800° pour que la phase stable soit β et non plus α. Les variations de composition des oxydes dans l'échelle des concentrations, entre 600 et 1100°C, sont indiquées dans la figure 3 (diagramme W-O).

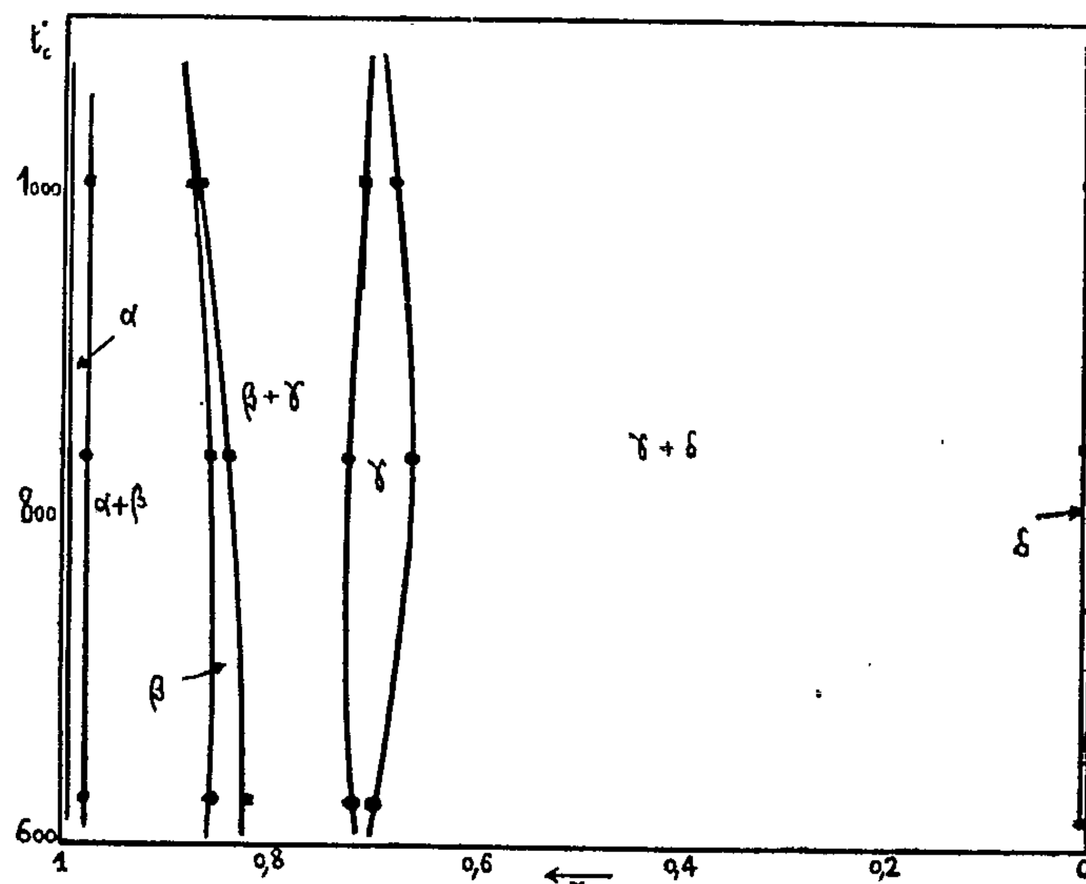


Fig. 3. — Domaines de α, β, γ et δ dans le diagramme W-O.
(La composition de l'oxyde de formule WO_{2+x} est définie par x.)

Les compositions limites des différentes phases sont :

α WO_3, jaune, $WO_{2,98}$, verdâtre ;

β $WO_{2,90}$, bleu, $WO_{2,83}$, bleu;

λ $WO_{2,72}$, violet, $WO_{2,66}$, violet ;

δ WO_2, marron.

L'oxyde δ ne présente pas de variation de composition appréciable.

(*) Séance du 8 mai 1961.

(1) G. Chaudron, *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 1056.

(2) Magneli, *Arkiv. Kemi Mineral. Geol.*, 19 A, n° 2, 1944, p. 14.

(3) F. Marion, *Documentation Métallurgique*, n° 24, octobre-novembre-décembre 1955 (*Thèse*, Nancy, 1955).

(4) Mme C. Choain et F. Marion, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 197.

(*Laboratoire de Métallurgie, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $Fe_2O_3\alpha$-Y_2O_3.
Note (*) de Mme **Jeannine Cassedanne**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude aux rayons X du système $Fe_2O_3\alpha$-Y_2O_3, met en évidence l'existence de solutions solides β de structure Y_2O_3 et de deux composés Fe_2O_3, Y_2O_3, et 5 Fe_2O_3, 3 Y_2O_3 dont les domaines d'existence sont précisés.

L'étude entreprise sur les combinaisons de $Fe_2O_3\alpha$ avec les oxydes de terres rares et l'oxyde d'yttrium (1), nous a conduite à étudier dans le détail le diagramme $Fe_2O_3\alpha$, Y_2O_3, dont une partie seulement était connue (2).

Les échantillons $xFe_2O_3\alpha$, $(1 - x)Y_2O_3$ sont préparés par coprécipitation des hydroxydes (3) recuits pendant 24 h, à différentes températures et trempés à l'eau; ils sont examinés ensuite aux rayons X à l'aide d'une chambre multiple PM de Wolff (4), associée à un monochromateur Guinier (rayonnement $K\alpha$ du fer).

Les spectrogrammes effectués, d'une part sur des échantillons xFe_2O_3, $(1 - x)$ Y_2O_3 trempés après recuits de 24 h à 800, 1000, 1200, 1400, 1500 et 1600°C, et d'autre part, sur des échantillons recuits pendant 24 h à 1000°C, et refroidis lentement, mettent en évidence :

— de 0 à 37,5 % mol de Y_2O_3 dans $Fe_2O_3\alpha$ jusqu'à 1380° un domaine comprenant $Fe_2O_3\alpha + 5Fe_2O_3$, $3Y_2O_3$ (grenat d'yttrium). Nous avons observé que le grenat d'yttrium se forme à partir du mélange de la pérovskite Fe_2O_3-$Y_2O_3 + Fe_2O_3\alpha$, la pérovskite étant la première formée.

Au-dessus de 1380°, jusqu'à 1480° température où apparaît le liquide, pour une composition de 15 % mol de Y_2O_3, on rencontre dans ce domaine de la magnétite Fe_3O_4 (M sur la figure), à côté de $Fe_2O_3\alpha$ et du grenat d'yttrium.

Pour simplifier la représentation graphique, on considère dans le binaire $Fe_2O_3\alpha$-Y_2O_3, la magnétite comme une transformation de $Fe_2O_3\alpha$; la ligne d'équilibre entre $Fe_2O_3\alpha$-grenat d'yttrium et magnétite-grenat d'yttrium doit être une isotherme à 1380°C environ. Mais nous constatons expérimentalement que les températures délimitant les domaines d'existence de $Fe_2O_3\alpha$ et de Fe_3O_4 sont une fonction de la composition (en pointillé sur la figure), domaines qui correspondent en réalité à une section de diagramme ternaire :

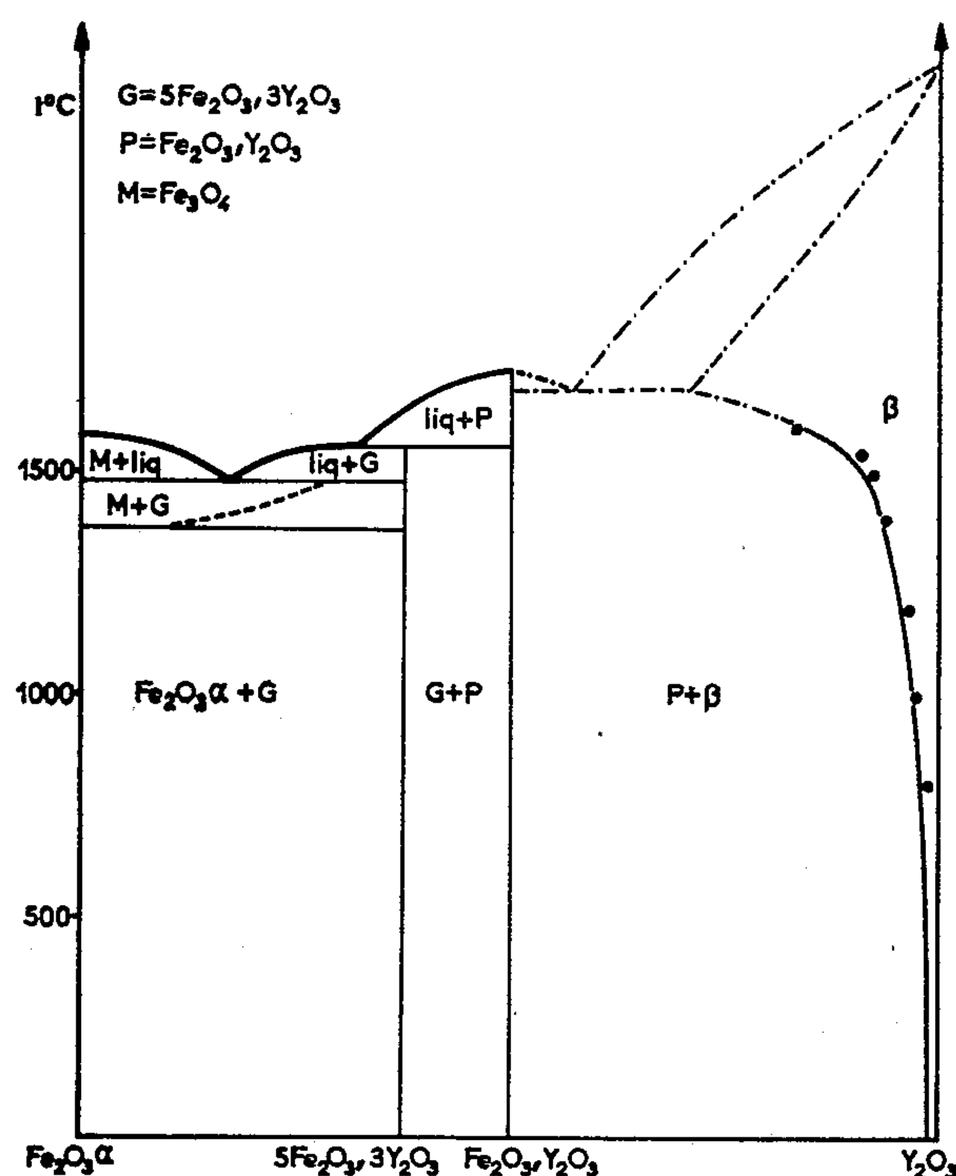
— à 37,5 % mol de Y_2O_3, on trouve le grenat d'yttrium (5) dont la fusion n'est pas congruente;

— de 37,5 à 50 % mol de Y_2O_3, on rencontre un domaine comprenant deux constituants : grenat d'yttrium et pérovskite d'yttrium (6);

— de 50 à 100 % mol de Y_2O_3, on rencontre deux domaines jusqu'à 1600°C, l'un formé de pérovskite d'yttrium, et de solution solide β de struc-

ture Y_2O_3, l'autre formé de solution solide β. Les limites de solution solide, variables avec les températures de recuit (*fig.*) ont été déterminées jusqu'à 1600°C par la mesure de la variation des paramètres de maille, sur les raies (226) et (444).

Il n'a pas été trouvé de solutions solides de structure $Fe_2O_3\alpha$, Fe_2O_3-Y_2O_3 ou $5Fe_2O_3$, $3Y_2O_3$.



Afin d'étudier le comportement des solutions solides au point de vue magnétique, nous avons procédé sur la solution solide β de composition moléculaire 87,5 % Y_2O_3-12,5 % $Fe_2O_3\alpha$, à une trempe de sursaturation à 1650°C, suivie de recuits à 1500, 1200 et 1000°. Ce produit qui, recuit à 1650°, puis trempé, n'est pas magnétique, le devient par recuit de 24 h à 1500, 1200 et 1000°, indiquant ainsi la présence de la pérovskite d'yttrium, précipitée à partir de la solution solide β. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec le diagramme d'équilibre.

Cette étude a permis de préciser les domaines d'existence des différentes phases, et a mis en évidence la large zone de solutions solides β à haute température.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) J. Cassedanne et H. Forestier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2898.

(2) Nielsen, *J. Phys. Chem. Solids*, 5, 1958, p. 2027.

(3) H. Forestier, *Thèse*, Paris, 1928.

(4) P. M. de Wolff, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 207-211.

(5) F. Bertaut et F. Forrat, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 382.

(6) G. Guiot-Guillain, R. Pauthenet et H. Forestier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 155; G. Guiot-Guillain, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1832.

CHIMIE MINÉRALE. — *Une structure lacunaire du type cémentite, dérivant de* Pd_3P. Note (*) de Mme **Éliane Fruchart**, MM. **Robert Fruchart** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une Note récente ([1]) a établi que le phosphure Pd_3P a la même structure que la cémentite Fe_3C et présente des écarts à la composition stœchiométrique.

Nous avons fait varier systématiquement le rapport Pd/P de part et d'autre de valeur 3 qui caractérise Pd_3P. La variation des paramètres cristallins *a*, *c*, *b*, et du volume de la maille élémentaire en fonction de la teneur en phosphore, est représentée sur les figures 1, 2, 3 et 4. Ces courbes mettent en évidence un large écart de composition de part et d'autre de Pd_3P : les paramètres *a* et *b* augmentent. Le paramètre *c* diminue : le volume de la maille augmente régulièrement.

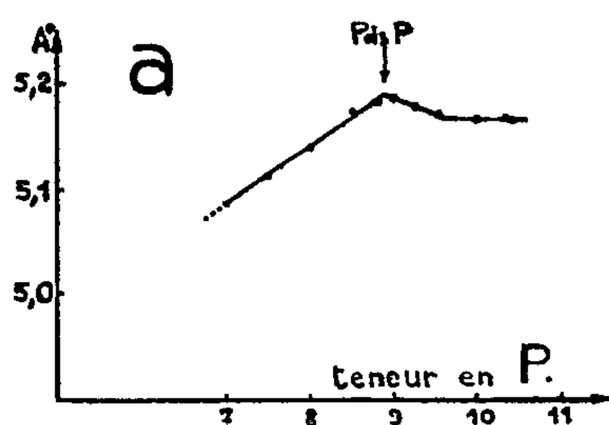


Fig. 1.

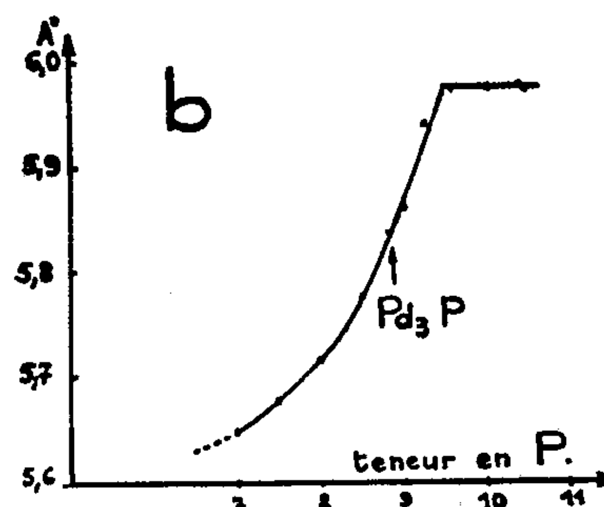


Fig. 2.

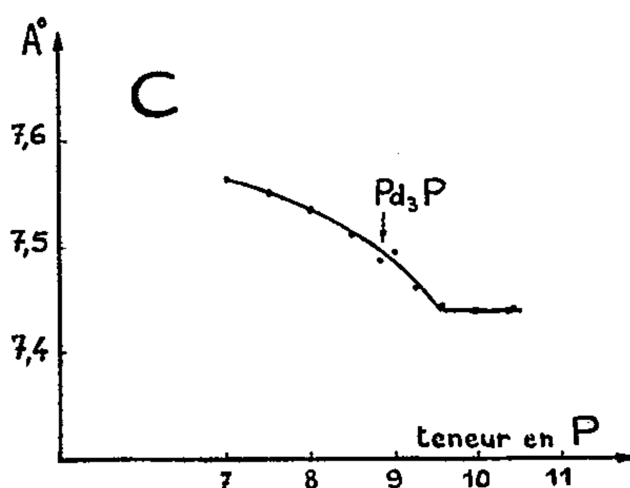


Fig. 3.

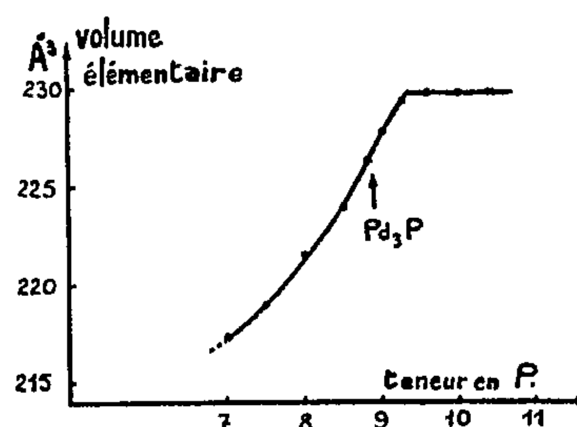


Fig. 4.

C'est le paramètre *b* qui est le plus affecté montrant une augmentation de + 0,35 Å lorsque la teneur en phosphore passe de 7 à 9,5 %.

Or dans l'étude des cémentites substituées au bore ([2]), un effet analogue a été observé : le bore se substitue largment au carbone dans Fe_3C. Dans la phase limite $Fe_3(B_{0,8}C_{0,2})$ le taux de remplacement atteint 80 % ; la variation du paramètre *b* est de + 0,28 Å. Nous avons relié l'allongement préférentiel de la maille selon l'axe *b* à l'expansion, selon leur hauteur,

des prismes droits à base triangulaire formé par six atomes de fer entourant l'atome métalloïdique (*fig.* 5). Cet effet s'interprète parfaitement par la substitution de l'atome de carbone par celui du bore dont le rayon est sensiblement plus grand.

L'analogie que nous venons de développer permet de préciser le mécanisme de l'écart de composition par défaut de phosphore. La diminution du paramètre *b* en deçà de Pd_3P, diminution correspondant à la contraction des prismes droits, s'interprète bien par l'apparition de lacunes en phosphore. La diminution du volume élémentaire concorde également avec

Représentation du motif cristallin de la cémentite.

Fig. 5.

%P	formule	paramètres a (Å)	b (Å)	c (Å)	volume élémentaire (Å³)
7	$Pd\,P_{0,259}$	5,085	5,650	7,568	217,5
7,5	$Pd\,P_{0,279}$	5,110	5,679	7,553	219,2
8	$Pd\,P_{0,295}$	5,139	5,717	7,538	221,5
8,5	$Pd\,P_{0,319}$	5,174	5,779	7,512	224,3
8,82	$Pd\,P_{0,332}$	5,183	5,839	7,485	226,5
9	$Pd\,P_{0,340}$	5,188	5,862	7,495	227,9
9,25	$Pd\,P_{0,350}$	5,179	5,943	7,460	229,6
9,58	$Pd\,P_{0,364}$	5,171	5,975	7,443	230,0
10		5,167	5,978	7,439	229,8
10,37		5,169	5,980	7,441	229,9
10,42		5,167	5,976	7,443	229,9

Caractéristiques des phases non stoechiométriques dérivées de Pd_3P

Tableau.

l'hypothèse d'une structure lacunaire. Des structures lacunaires dérivant de Pd_3P par défaut de phosphore existent bien en deçà de la teneur 7 %, que semblent indiquer pour limite le tableau I et les figures 1, 2, 3 et 4. Mais pour des teneurs inférieures à 7 %, les diagrammes X ne permettent pas le calcul des paramètres : les raies de diffraction s'affaiblissent en s'élargissant, empiètent les unes sur les autres. Ces phénomènes traduisent l'accumulation d'un nombre toujours croissant de défauts, ce qui confirme d'ailleurs la présence de lacunes. Cependant une teneur de 4 % peut être envisagée comme limite inférieure de la phase Pd_3P. Cet ensemble de solutions solides lacunaires englobe la phase Pd_5P ([4]) signalé par la littérature.

L'existence de défauts de structure entraînant une diminution de la qualité des diagrammes de diffraction X vient d'être mise en évidence ([5]), lors de l'étude de l'action du niobum sur la cémentite. Le nobium, par son affinité pour le carbone, provoque une destruction rapide de Fe_3C. Mais une action ménagée à température relativement basse permet d'obtenir des phases mal cristallisées dont les diagrammes rappellent ceux de Pd_3P

ayant un large défaut de phosphore : ce seraient des cémentites de structure lacunaire en carbone.

Des écarts de composition stœchiométrique existent également par excès de phosphore par rapport à Pd_3P : la teneur limite est de 9,6 %. La courbe de variation des paramètres *b*, *c*, et du volume élémentaire ne présente aucune singularité pour 8,83 P % qui correspond à Pd_3P : seul le paramètre *a* marque cette teneur par un changement d'allure dans sa variation. Cet écart de composition ne peut s'interpréter ni par une substitution de phosphore au palladium, ni par la formation de lacunes de palladium, ces deux mécanismes devant s'accompagner d'une diminution du volume élémentaire. Seul un mécanisme d'insertion semble pouvoir être retenu.

Une analyse de la structure de la cémentite peut nous aider dans le choix d'une hypothèse.

La structure de la cémentite (*fig.* 5) peut se représenter par des nappes de prismes trigonaux alternativement droits et obliques imbriqués les uns dans les autres. Ces nappes se développent parallèlement dans des plans perpendiculaires à l'axe *c*. Dans cette représentation, les atomes métalliques occupent les sommets des prismes et les atomes métalloïdiques viennent se loger dans des sites situés au centre des prismes droits L'existence de sites vacants situés entre les nappes de prismes offre une possibilité d'insertion aux atomes de phosphore. Cependant cette insertion devrait avoir pour effet direct un écartment des nappes de prismes et devrait conduire à un allongement de la maille suivant l'axe *c*. Or nous mesurons au contraire une contraction de l'axe *c*.

Si l'on veut d'une part tenir compte du fait que la maille élémentaire continue à s'allonger d'une façon prépondérante dans la direction de l'axe *b* au-delà de la teneur de 8,83 % en phosphore qui correspond à Pd_3P, si l'on admet que la continuité dans la variation des paramètres *b* et *c* et du volume élémentaire correspond à un mécanisme sinon identique du moins analogue qui se poursuit de part et d'autre de Pd_3P, on peut former l'hypothèse de l'insertion d'atomes de phosphore dans les prismes obliques. La limite de solubilité correspondrait alors à l'occupation d'un prisme oblique sur onze.

Cette étude structurale du comportement de Pd_3P sera suivie d'un examen de l'évolution des propriétés paramagnétiques de ce composé.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) Mme E. FRUCHART, R. FRUCHART et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1323.

(2) R. FRUCHART et A. MICHEL, *C. R. du Congrès sur la Réactivité dans l'État solide*, Madrid, 1956, 3e tome.

(3) R. FRUCHART et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 168.

(4) G. WIEHAGE, F. WEIBKE et W. BILTZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 228, 1936, p. 357-371.

(5) W. STUCKENS et A. MICHEL, inédit.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une famille de composés de formule générale* $A^{II}B^{III}_4S_7$ *et de même type cristallin.* Note (*) de MM. **Jean Flahaut**, **Louis Domange** et Mme **Madeleine Patrie**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cinq composés de formule générale MY_4S_7, où M = Mg, Mn, Cr, Fe et Cd, possèdent le type cristallin de Y_5S_7. Les paramètres et l'angle de leur maille monoclinique ont été calculés.

Dans une précédente Note [1], nous avons montré que le sulfure d'yttrium Y_2S_3 forme avec le sulfure de calcium une solution solide cubique du type Th_3P_4, stable seulement à haute température, dans une zone de compositions situées de part et d'autre de 2 Y_2S_3-CaS environ. Nous avons pensé que ce domaine cubique pourrait présenter des variations intéressantes dans d'autres systèmes formés par Y_2S_3 avec les sulfures divalents, et parmi ceux-ci, nous avons retenu : MgS, SrS, BaS, ZnS, CdS, MnS, FeS, CoS. Mais nous n'avons pu déceler la solution solide attendue dans aucun de ces systèmes, pour n'importe quelle composition et pour toutes les températures inférieures à 1350°C; elle reste donc caractéristique du système Y_2S_3-CaS.

Dans les autres systèmes étudiés, on observe, par contre, la formation de composés définis appartenant aux formules générales MS.2 Y_2S_3 ou MY_4S_7 et MS.Y_2S_3 ou MY_2S_4. Nous présenterons dans cette Note les premières combinaisons, observées lorsque le métal M est le magnésium, le manganèse, le chrome, le fer et le cadmium.

Leurs diagrammes de rayons X ont tous le même type que celui de Y_5S_7, Er_5S_7 ou Dy_5S_7 [3]. Si l'on rapproche les deux séries de formules MY_4S_7 et Y_5S_7, on constate que dans les secondes, un élément yttrique prend la place du métal divalent des premières. Ceci est confirmé par le fait que Y_5S_7 peut être obtenu, entre autres méthodes, en chauffant le mélange YS + 2 Y_2S_3 vers 1200°C.

On remarque ainsi dans le système Y_2S_3-CaS un type structural Th_3P_4 normalement caractéristique des sulfures cériques (du lanthane au gadolinium) [2], tandis que dans les autres systèmes formés par Y_2S_3 on retrouve l'un des types structuraux de la série yttrique.

Tous les composés MY_4S_7 sont obtenus à partir des sulfures constituants pris en proportions voulues, soigneusement mélangés, puis comprimés à 250 kg/cm^2. Les pastilles ainsi préparées sont introduites dans de petits tubes de silice, qu'on scelle sous vide et qui sont chauffés à température constante. Au bout du temps voulu, le chauffage est interrompu brutalement par trempe dans l'eau. La combinaison s'observe dès 800-850°C, et s'effectue dans tout le domaine des températures étudiées, soit jusqu'à 1350°C.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les valeurs des paramètres cristallins des composés étudiés, calculées à partir des diagrammes de poudre, ainsi que les valeurs des densités calculées avec deux molécules par maille et des densités mesurées d_4^0 :

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	d (g/cm³).	d_4^0.
Y_5S_7	12,76	3,81	11,59	105°	4,10	4,10
MgY_4S_7	12,67	3,80	11,47	105,5	3,65	3,61
MnY_4S_7	12,63	3,79	11,43	105,5	4,00	3,89
CrY_4S_7	12,61	3,80	11,41	106	3,99	3,91
FeY_4S_7	12,54	3,79	11,36	106	4,07	4,01
CdY_4S_7	12,70	3,83	11,49	106	4,28	4,15

Les valeurs de paramètres a et c sont données à 0,02 Å près. Les réflexions observées dans les diagrammes de rayons X sont telles que tous les indices hkl vérifient $h + k = 2n$, ce qui établit que la face c est centrée. Les indices hol admettent toujours $h = 2n$, d'où l'existence d'un plan de symétrie. Enfin, parmi les raies ($0k0$), (010) n'existe pas, tandis que (020) est intense. Il semble donc que la structure admette comme éléments de symétrie $C\,2/m$.

On constate que tous les éléments M de ces combinaisons présentent des rayons ioniques voisins de celui de l'yttrium (0,92 Å) ([4]) : Mg, 0,78 Å ([4]); Mn, 0,79 Å ([4]); Fe, 0,80 Å; Cr, 0,81 Å; Cd, 0,99 Å. Le zinc (0,94 Å) fait exception, il ne se combine pas avec Y_2S_3 quelles que soient les proportions.

Enfin avec les éléments alcalino-terreux de rayon ionique nettement supérieur (Ca, 1,02 Å; Sr, 1,18 Å) ([4]), on n'obtient pas de composés MY_5S_7. On observe seulement, comme dans la plupart des systèmes précédents, les combinaisons $MS.Y_2S_3$ ou MY_2S_4 que nous décrirons ultérieurement.

(*) Séance du 15 mai 1961.

([1]) J. Flahaut, L. Domange et Mme M. Patrie, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2535.

([2]) M. Picon, L. Domange, J. Flahaut, Mme M. Patrie et Mlle M. Guittard, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 221.

([3]) J. Flahaut, Mlle M. Guittard, J. Loriers et Mme M. Patrie, *Colloque National Chimie des hautes températures*, Paris, 1957, C. N. R. S., 1959, p. 51.

([4]) Ces valeurs sont observées dans les sulfures MS correspondants, cubiques à faces centrées, en admettant pour rayon de l'ion soufre 1,82 Å.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du chlorure d'hydrogène liquide sur l'anhydride nitrique. Préparation du chlorure de nitryle.* Note (*) de M. **Joseph Heubel** ([1]), présentée par M. Louis Hackspill.

La réaction entre le chlorure d'hydrogène liquide et l'anhydride nitrique entre — 90 et — 100° donne principalement de l'acide nitrique et du chlorure de nitryle. Points de fusion et d'ébullition, densité à 0° et spectre infrarouge de ce dernier produit coïncident avec les données bibliographiques.

Les deux préparations classiques du chlorure de nitryle : action de l'acide chlorosulfonique sur l'acide nitrique, oxydation du chlorure de nitrosyle par l'ozone ont été utilisées par de nombreux auteurs.

Si l'action du pentachlorure de phosphore sur l'anhydride nitrique a été étudiée ([2]), il ne semble pas qu'on ait envisagé la réaction de ce dernier sur le chlorure d'hydrogène. Sa constitution même (nitrate de nitryle) fait penser à la réaction



$$N_2O_5 + HCl \rightarrow HNO_3 + NO_2Cl.$$

Nous avons essayé de la réaliser en faisant réagir le chlorure d'hydrogène liquide sur l'anhydride nitrique entre —100 et —90°.

L'anhydride nitrique est obtenu par déshydratation à l'aide de P_2O_5. Contrairement au procédé classique, nous ne mélangeons pas les réactifs pour éviter tout échauffement. L'acide nitrique maintenu entre 25 et 30° est entraîné sous pression réduite (30-40 mm) par un faible courant d'air à travers un ballon puis deux colonnes remplis d'anhydride phosphorique. Le produit de déshydratation est condensé vers —60° dans un piège sur P_2O_5. Ce produit brut, dont on peut obtenir une vingtaine de grammes en quelques heures contient encore de l'humidité et des traces de N_2O_4. Il est dur et adhérent. On le réchauffe à température ordinaire et fait passer un courant d'azote qui balaye le bioxyde d'azote résiduel. On entraîne alors, le réservoir étant à température et pression ordinaires, l'anhydride nitrique à travers trois colonnes à P_2O_5 dans le réacteur qui peut être isolé par deux robinets à vide et qui est maintenu à —60°. On obtient un solide blanc pulvérulent. Après réchauffement, on pèse, refroidit dans l'azote liquide et distille un volume connu de HCl anhydre rectifié. La quantité admise est légèrement inférieure à la quantité stœchiométrique. On réchauffe alors vers —100° et laisse réagir 2 à 3 h entre —100 et —90°. Puis on élimine les parties volatiles sous 20 mm, le réacteur étant maintenu à —90°. L'opération dure 10 à 20 mn. Quand elle est terminée, on réchauffe vers —60° et distille la deuxième fraction sous la même pression. Il reste un solide qui se liquéfie à température ordinaire et qui est constitué presque exclusivement d'acide et d'anhydride nitriques avec des traces d'ions chlorure et un peu de nitrite (NO_2). Les parties volatiles, première fraction de disti-

lation contiennent de l'ordre de 90 % de chlorure d'hydrogène avec un peu de chlorure de nitryle et de chlorure de nitrosyle.

La deuxième fraction (distillée à —60°) est un liquide jaune pâle cristallisant en un solide blanc. Le point de fusion est $-145 \pm 2°$ et le point d'ébullition sous pression atmosphérique $-14 \pm 1°$. Les deux températures sont repérées au thermocouple en l'absence rigoureuse d'humidité. La masse spécifique déterminée sur le liquide à 0° est 1,38. Le spectre d'absorption infrarouge coïncide avec celui décrit par Ryason et Wilson (3) dans le domaine exploré —650 à 4 000 cm^{-1} —. Le dosage est effectué après pesée d'une ampoule scellée, puis dissolution dans CCl_4 et hydrolyse par la soude suivant Collis et ses collaborateurs (4). L'hydrolyse donne NO_3^- et Cl^-, dans certains essais un peu de chlore et de nitrite. De fait, dans tous nos essais nous trouvons un léger excès de chlore total par rapport à l'azote total. Cet excès varie avec les préparations, mais il est toujours faible (Rapport Cl_{at}/N_{at} compris entre 1,05 et 1,15). Comme chaque préparation ne donne que quelques grammes de produit pour l'instant et qu'il se conserve mal pendant le stokage nous n'en avons pas poussé la rectification.

Cet excès de chlore nous semble dû à la solubilité de HCl dans NO_2Cl. Il est en effet remarquable de constater que tout HCl ne réagit pas dans les conditions d'expérience, malgré l'excès d'anhydride nitrique et la présence de NO_2Cl. Par ailleurs, en condensant la fraction qui nous intéresse sur du carbonate de sodium anhydre, on peut éliminer l'excès de chlore ce qui est en accord avec le fait que HCl liquide réagit avec Na_2CO_3. Enfin, en évaluant l'excès de chlore en HCl on obtient un résultat en accord à la fois avec le bilan pondéral et l'acidité globale.

On peut objecter que HCl réduit NO_2Cl en NOCl [Collis (4)]. Mais la réaction n'est certainement pas instantanée, surtout à —90° et nous avons vérifié, en faisant passer des quantités massives de HCl à —75° dans NO_2Cl que le liquide ne se colorait que lentement. Il est probable (cela reste à vérifier) que l'influence de traces d'eau est prépondérante dans cette dernière réaction.

Le chlorure de nitryle gazeux chauffé se colore par formation de NO_2 et, dans les produits de réaction, à côté de NO_2Cl non décomposé, on caractérise NO_2 et Cl_2. La lumière facilite considérablement cette décomposition. Ainsi, le tube scellé contenant du liquide, exposé à température ordinaire à la raie verte du mercure pendant 1 h révèle un taux de décomposition très avancé au point que nous avons pu séparer près de 1 g de N_2O_4 cristallisé sur un échantillon de 4 g. Ceci nous a empêché de faire le spectre Raman.

Le rendement en NO_2Cl de l'opération, par rapport au chlorure d'hydrogène ayant réagi semble être quantitatif.

Il convient de signaler pour terminer que la pureté de N_2O_5 est primordiale. La méthode décrite permet de l'obtenir couramment avec une pureté de 99 à 100 %.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Christiane Canis.

(2) M. Schmeisser, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 255, 1947, p. 43.

(3) R. Ryason et N. K. Wilson, *J. Chem. Phys.*, 22, nº 12, 1954, p. 2000-2003.

(4) M. J. Collis, F. P. Gintz, D. R. Goddard et A. E. Hebdon, *J. Chem. Soc.* (London), 1958, p. 443.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Lille.*)

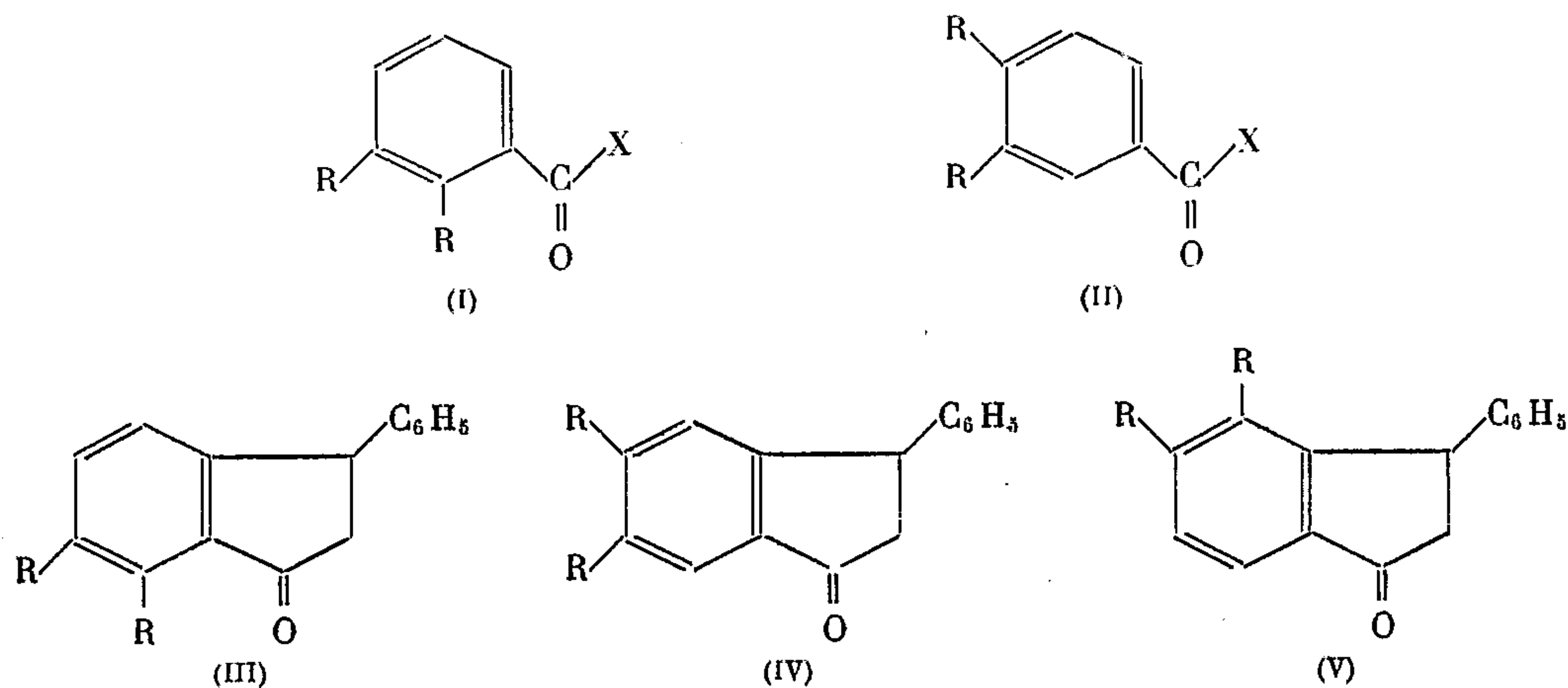
CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres ultraviolets de benzocyclènes présentant un carbonyle conjugué.* Note (*) de MM. **Robert Granger, Henri Orzalesi, Jean-Claude Favier** et **Alain Muratelle**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les spectres d'absorption ultraviolets de composés dérivant de l'*o*-xylène, de l'indane, de la tétraline et du benzosubérène présentant tous un carbonyle conjugué avec le noyau aromatique, ont été comparés. Dans les acides, amides, esters et méthylcétones, le carbonyle subit l'influence stérique de la chaîne vicinale; dans les indanones, les spectres ne traduisent pas d'effet sensible d'inhibition stérique de résonance.

La présente Note a pour objet de préciser, grâce à l'analyse spectrale, l'influence d'une chaîne polyméthylénique formée par 3, 4 ou 5 atomes de carbone, sur le noyau benzénique de benzocyclènes et de comparer cet effet à celui de deux radicaux méthyles vicinaux.

Cette étude a été réalisée sur des composés dérivant de l'*o*-xylène ($R=CH_3$), de l'indane [R, $R=-(CH_2)_3-$], de la tétraline [R, $R=-(CH_2)_4-$] et du benzosubérène [R, $R=-(CH_2)_5-$] présentant un groupement carbonyle conjugué avec le noyau benzénique.

Certains de ces composés : acides, amides, esters, cétones nucléaires de formules (I) ou (II), présentent un groupement carbonyle, non contraint pouvant se plier, pour les dérivés (I), aux exigences stériques imposées par les substitutions voisines. Dans d'autres, qu'on peut considérer comme des dérivés de l'indanone [de formule (III), (IV) ou (V)], le groupement carbonyle, engagé dans un cycle pentagonal, ne peut subir que plus difficilement les effets des substitutions proches [formule (III)].



Les spectres ont été effectués sur des solutions dans l'alcool éthylique à 95° à la concentration de $M.10^{-4}$ à $M.10^{-5}$. Seuls, les maximums d'absorption correspondant aux bandes K et B sont rapportés ci-après.

A. — *Acides, amides, esters, cétones.*

	R.	X.	F ou É (°C).	λ (mμ).	log ε.	λ (mμ).	log ε.
(I).....	CH_3	NH_2	F 156	228 (*)	3,53	272	2,82
		OH	F 144	232	3,78	282	3,07
		OC_2H_5	É$_6$ 112-114	233	3,85	282	3,11
		CH_3	É$_{16}$ 120-122	244	3,81	286	3,05
(I).....	$-(CH_2)_3-$	NH_2	F 173	231	3,83	282	3,27
		OH	F 153	234	3,97	288	3,40
				234	3,93	287	3,34 [1]
		OC_2H_5	–	236	4,01	288	3,38 [1]
(I).....	$-(CH_2)_4-$	NH_2	F 183	232 (*)	3,55	275	2,95
		OH	F 151	235	3,85	285	3,20
				235	3,77	285	3,11 [1]
		OC_2H_5	É$_6$ 136-137	237	3,88	285	3,21
				237	3,90	286	3,20 [1]
		CH_3	É$_3$ 120-121	248	3,86	293	3,11
(I).....	$-(CH_2)_5-$	OH	F 107	232 (*)	3,58	281	3,06
(II)....	CH_3	NH_2	F 109	239	4,07	274	2,96
		OH	F 165	240	4,12	277	3,05
		OC_2H_5	É$_{13}$ 127	242	4,16	277	3,09
		CH_3	É$_{13}$ 131	256	4,15	285 (*)	3,28
					40 000 cm^{-1},		ε = 15 200 [2]
(II)....	$-(CH_2)_3-$	NH_2	F 143	241	4,02	277	3,21
		OH	F 183	242	4,09	278,5	3,25
		OC_2H_5	É$_6$ 130-132	244	4,12	279	3,31
		CH_3	É$_{11}$ 135-136	257	4,09	284,5 (*)	3,41
				258	4,12 [3]		
(II)....	$-(CH_2)_4-$	NH_2	F 138	241	4,05	277,5	3,02
		OH	F 154	242	4,11	278,5	3,10
		OC_2H_5	É$_4$ 145-146	244	4,14	280	3,12
		CH_3	É$_4$ 134-136	258	4,16	288 (*)	3,33
				258,5	4,12 [3]		
(II)....	$-(CH_2)_5-$	OH	F 178	243	4,39	278	3,48

B. — *Indanones substituées.*

	R.	F (°C).	λ (mμ).	log ε.	λ (mμ).	log ε.
(III)....	CH_3	102	252	4,09	307	3,49
	$-(CH_2)_3-$	130	250-251	4,13	310	3,60
	$-(CH_2)_4-$	109	253,5	4,09	308-309	3,55
	$-(CH_2)_5-$	85	253	4,13	309-310	3,58
(IV)....	CH_3	122	256	4,19	301-302	3,58
	$-(CH_2)_3-$	120	257	4,16	304	3,72
	$-(CH_2)_4-$	103	259	4,19	305	3,61
	$-(CH_2)_5-$	140	258	4,20	302	3,61
(V)....	CH_3	81	259-260	4,17	289	3,43
	$-(CH_2)_3-$	86	259	4,15	298	3,56
	$-(CH_2)_4-$	102	261,5	4,18	295 (*)	3,42
	$-(CH_2)_5-$	101	264	4,19	297 (*)	3,48

(*) Point d'inflexion.

1. Les coefficients d'absorption pour la bande K des composés de structure (II), présentant la même fonction ont des valeurs très proches; seul, celui de l'acide benzosubérènecarboxylique-2 est nettement plus élevé. Par contre, ceux des composés de structure (I) traduisent l'influence stérique de la substitution voisine qui augmente suivant la séquence : indane, tétraline, *o*-xylène, benzosubérène. Ces résultats sont en accord avec des données antérieures ([1]).

2. Pour des composés de même structure, le coefficient d'absorption de la bande K diminue suivant la séquence : cétone, ester, acide, amide, pouvant, pour ces dernières, être réduit à un simple épaulement.

3. Le maximum de la bande K se situe toujours vers les plus faibles longueurs d'onde pour les indanones du type (III), et vers les plus grandes longueurs d'onde pour les indanones de type (V).

4. Dans les indanones (III), le spectre ne traduit pas d'effet sensible d'inhibition stérique de résonance.

5. Enfin, le coefficient d'absorption des bandes B est toujours le plus élevé pour les dérivés de l'indane, et le plus faible pour ceux de l'*o*-xylène.

(*) Séance du 15 mai 1961.

([1]) S. W. FENTON, A. E. DE WALD et R. T. ARNOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 979.

([2]) G. D. HEDDEN et W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3744.

([3]) W. A. SWEENEY et W. M. SCHUBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4625.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mécanisme de formation et mésomérie de la phénoxazine.* Note (*) de M. **Jacques De Antoni**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur étudie le mécanisme de formation de la phénoxazine à partir de l'*o*-aminophénol et en déduit une propriété des *o*-aminophénols alcoylés. Il propose d'autre part, un schéma de la mésomérie de la phénoxazine faisant apparaître l'orientation des attaques électrophiles et l'activation particulière des carbones en α de ses substituants alcoyls.

Mécanisme de formation de la phénoxazine. — Nous avons étudié analytiquement les réactions de formation de la phénoxazine en chauffant vers 200°C des réactifs différents, deux à deux en quantité équimoléculaire, sans milieu intermédiaire :

a. l'*o*-aminophénol et le pyrocatéchol (I) ([1]);

b. l'*o*-aminophénol et son chlorhydrate (II) ([2]);

c. l'*o*-aminophénol et le chlorure d'ammonium (III).

La chromatographie sur papier, de prélèvements effectués sur la masse réactionnelle, a permis de suivre l'évolution de ces réactifs, mettant en évidence :

1° La très faible participation du pyrocatéchol à la formation de la phénoxazine dans la réaction (*a*).

2° La formation transitoire, au cours des trois réactions (*a*, *b*, *c*) de la dihydroxy-2.2′ diphénylamine (IV). (IV) fut isolé et sa structure déterminée par son analyse centésimale et la courbe de neutralisation de son chlorhydrate. La condensation de ce dernier, vers 200°C, donne la phénoxazine.

3° L'influence du pKA du composé opposé à l'*o*-aminophénol (I, II, III) sur la cinétique de la réaction :

— réaction (*a*) : temps, 16 h à 20 h; pKA de (I), ∼ 9,9;

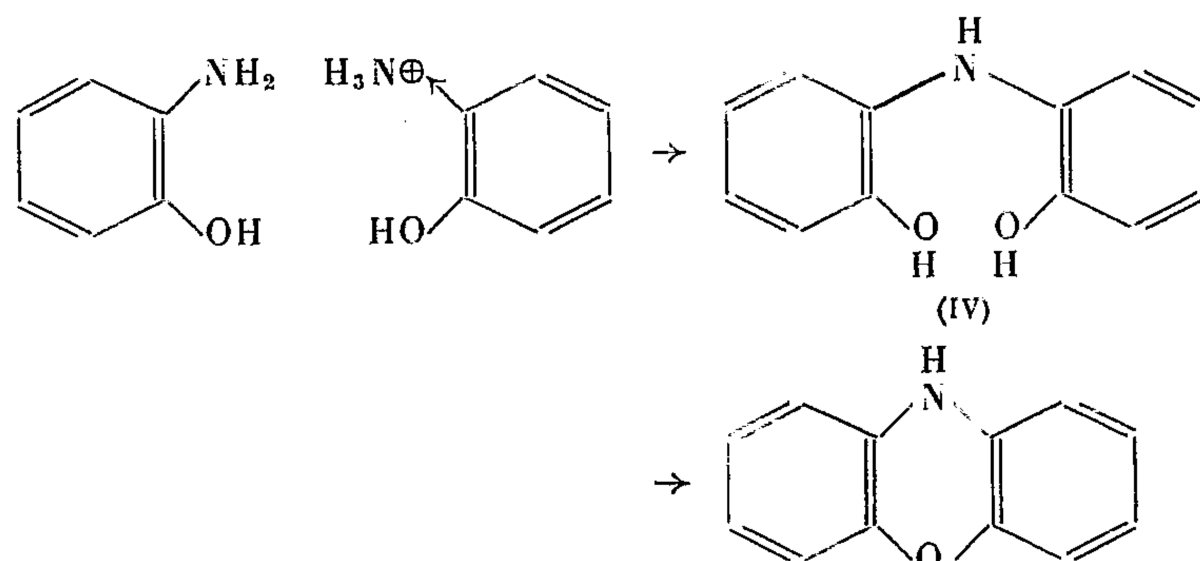
— réaction (*b*) : temps, 1 h 30 à 2 h; pKA de (II), ∼ 4,6;

— réaction (*c*) : temps, 8 h à 10 h; pKA de (III), ∼ 9,2.

Nous constatons que plus le pKA de ce composé est faible plus la vitesse de la réaction est grande.

Ces résultats nous conduisent à considérer que la phénoxazine prend naissance à la suite de réactions entre deux molécules d'*o*-aminophénol : la fonction amine de l'une, préalablement salifiée ou labilisée directement par un donneur de protons [rôle joué ici par (I) ou (III)], est clivée par la fonction amine de l'autre donnant (IV); puis une des fonctions hydroxyles de (IV) est clivée par l'autre fonction hydroxyle pour donner la phénoxazine. La fonction hydroxyle clivée peut être labilisée par le donneur de protons (I, II ou III) agissant au niveau, soit de la fonction diphénylamine, et la fonction diphénylammonium formée polarise positivement le carbone

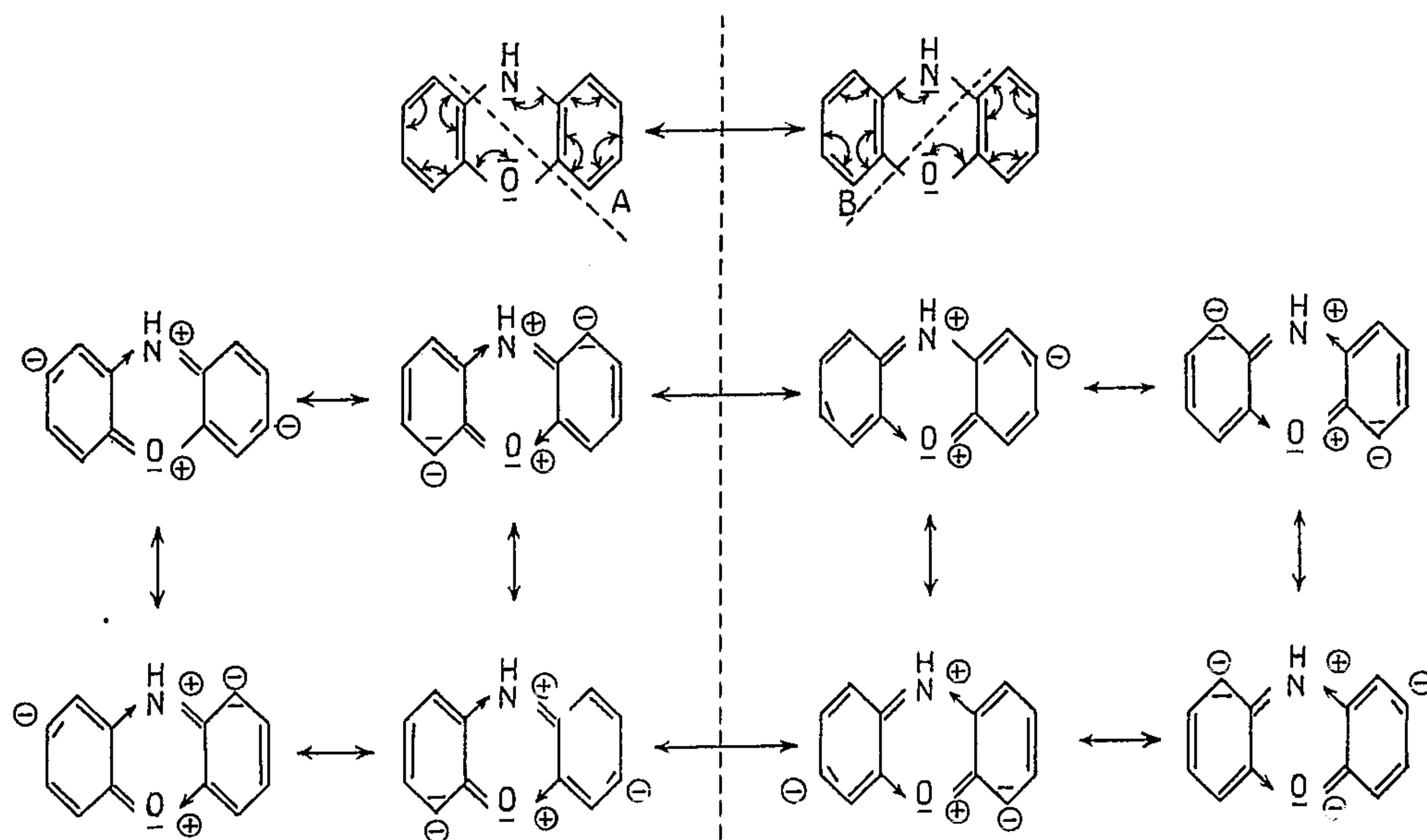
en deux par induction, soit directement, mais à un degré moindre, de la fonction hydroxyle par formation d'ion hydroxonium. Le schéma réactionnel est le suivant :



Le caractère ammonium des fonctions amines de l'*o*-aminophénol et de (IV) et hydroxonium des fonctions hydroxyles est d'autant plus grand que le donneur de protons est plus acide, d'où une vitesse de réaction plus grande.

Cette propriété de l'*o*-aminophénol de donner la phénoxazine suivant le mécanisme proposé, peut être généralisée, comme nous le montrerons dans une prochaine publication, aux *o*-aminophénols alcoylés : ils conduisent aux phénoxazines alcoylées symétriques.

Mésomérie de la phénoxazine : Conséquences. — Si nous considérons les seules formules limites du benzène proposé par Kekulé, la mésomérie de la phénoxazine peut se représenter de la façon suivante :



Ces schémas font apparaître deux systèmes de doublets résonants alternativement, séparés par les axes A et B, permettant de construire dix formules limites.

Une telle représentation de la mésomérie paraît justifiée par les faits suivants :

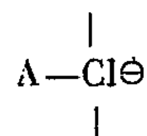
a. La sollicitation par les divers systèmes résonants, du doublet libre de l'azote, confère à cet hétéroatome un caractère nucléophile très affaibli : les phénoxazines ne donnent pas de chlorhydrates, contrairement à l'opinion communément admise.

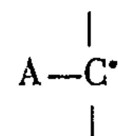
b. Les attaques électrophiles se font en ortho ou para de l'un ou l'autre des deux hétéroatomes du noyau, selon le radical fixé sur la fonction amine, comme le montrent les exemples relevés dans la littérature :

— si la fonction amine est alcoylée, l'électronégativité du groupement alcoylamino est supérieure à celle de l'oxygène, et les attaques électrophiles (acylation, nitration) se font en ortho et para du groupement alcoylamino;

— si la fonction amine est acylée, l'électronégativité du groupement acylamino est voisine de celle de l'oxygène et l'orientation des attaques électrophiles devient compétitive : la nitration se fait en ortho-para du groupement acylamino, l'acylation en ortho-para de l'atome d'oxygène.

En conséquence, les phénoxazines possédant des substituants nucléaires alcoyls devraient présenter, comparativement à un alcoyl benzène, une réactivité chimique accrue des groupements en α de ces substituants alcoyls. En effet la plus grande stabilité par résonance, des formes réactives correspondantes : carbanion ou radical libre





faciliterait leur formation.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) KEHRMANN, *Ann. Chem.*, 322, 1902, p. 9-19.

(2) S. GRANICK et L. MICHAELIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1802.

(Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition au mésodiphénylanthracène de* $N_2O_4 + O$ *par action des « vapeurs nitreuses ». Structure et mécanisme de formation du composé obtenu.* Note (*) de M. **Kha-Vang-Thang**, présentée par M. Charles Dufraisse.

D'après les données de la spectrographie infrarouge, la constitution du composé d'addition $C_{26}H_{18}N_2O_5$ semble à réviser. La structure nitronitrate paraît plus probable que la structure nitrite-pernitrite précédemment proposée. Le mécanisme de formation d'un tel dérivé est discuté.

Il a été montré ([1]) que le mésodiphénylanthracène I fixe le peroxyde d'azote, NO_2, pour former un composé d'addition de formule $C_{26}H_{18}N_2O_5$. Il y a donc eu fixation de $N_2O_4 + O$.

La faible stabilité de ce composé, son hydrolyse exceptionnellement facile en diquinols avaient fait proposer provisoirement une structure nitrite-pernitrite III. Toutefois, plus récemment, on a montré par spectrographie infrarouge et par méthanolyse que des produits d'addition analogues, résultant de la fixation des vapeurs nitreuses aux dichloro-9.10 et phényl-9 chloro-10 anthracènes, possédaient la structure nitronitrate ([2]). On pouvait espérer par ces deux moyens, résoudre le problème de la détermination de la structure du composé d'addition au mésodiphénylanthracène.

Tableau I.

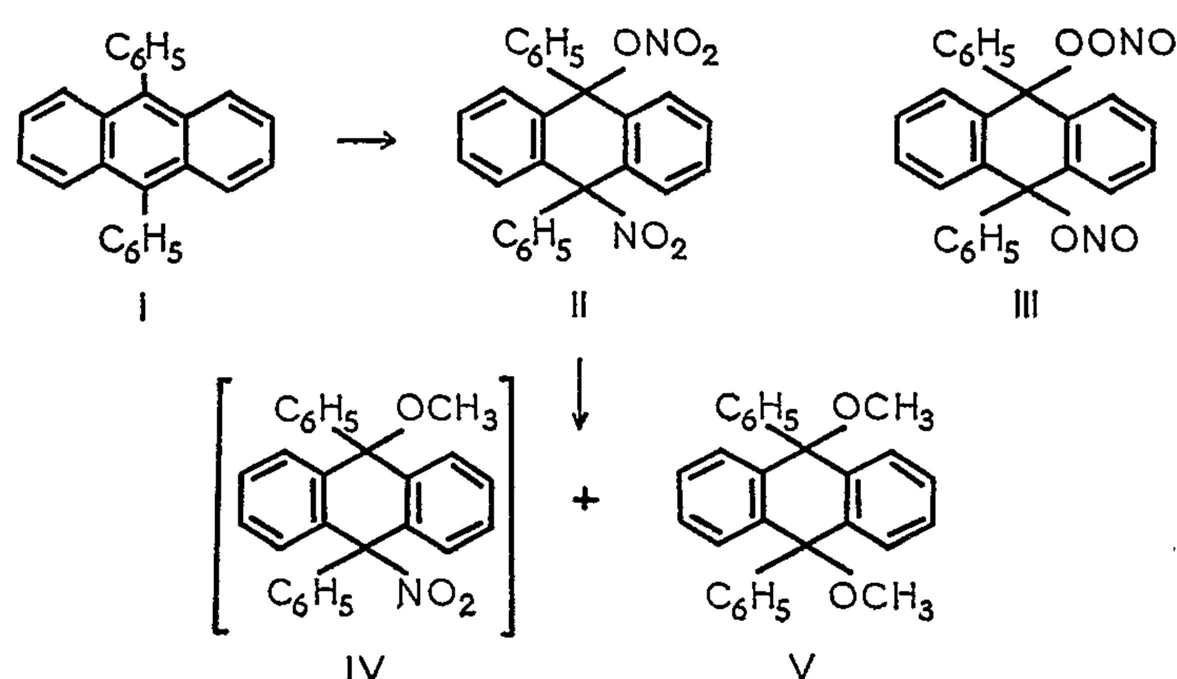
Spectres pris sur les solides en suspension dans l'huile de vaseline avec un spectrophotomètre « Perkin-Elmer, type Infracord 137 ».

Les positions des bandes d'absorption ont été données en microns pour permettre la comparaison directe avec les données de Brown ([3]).

Données ([3]).				Résultats trouvés.	
$R_2C(R)NO_2$	$C_6H_5\text{—}C\text{—}NO_2$	C—ONO$_2$ (en α de C—NO$_2$).	C—O—C.	Nitronitrate II.	Mélange résultant de l'alcoolyse de II.
6,49	-	-	-	6,49	6,49
7,41	-	-	-	7,46	7,46
-	13,95	-	-	13,92	13,92
-	-	6,10	-	6,10	-
-	-	7,70	-	7,75	-
-	-	7,91	-	7,95	-
-	-	-	8,7-9,4 ([4]), ([5])	-	9,30

Dans le spectre infrarouge de ce composé, j'ai constaté la présence des bandes qu'on peut attribuer à une fonction dérivé nitré placée sur un sommet portant un phényle, $C_6H_5\text{—}C\text{—}NO_2$, et à une fonction nitrate d'alcoyle C—ONO$_2$ ayant dans son voisinage une fonction C—NO$_2$, d'après les données de la littérature. [*voir* tableau I et notamment ([3])].

Par traitement au méthanol du composé d'addition, on pouvait espérer que la fonction nitrate réagirait préférentiellement pour conduire au nitroéther IV. En fait, j'ai obtenu ou bien le diéther méthylique V, pur, déjà décrit par Pinazzi ([6]) ou bien un produit mal défini qui doit être un mélange de ce diéther V et du nitroéther IV. L'examen du spectre infrarouge de ce mélange (*voir* tableau I) semble indiquer la présence du nitroéther IV. Ainsi, bien que la fonction C—ONO_2 semble s'alcoolyser la première, il ne m'était malheureusement pas possible de préserver complètement la fonction C—NO_2 de l'action du méthanol.



D'après ces résultats qui sont, au point de vue chimique, moins décisifs que dans les cas précédents ([2]), la structure nitronitrate II me semble toutefois préférable à celle de diester III.

La révision de la constitution du composé d'addition m'a amené à reconsidérer également le mécanisme de sa formation. En effet, il avait été suggéré dans l'article précédent que la réaction pouvait débuter par une attaque de l'hydrocarbure par un radical instable $NO_3^{\cdot}$ formé à partir du mélange $^{\cdot}NO + O_2$ au moment de la préparation des vapeurs nitreuses. Dans les conditions ordinaires, ce radical se recombinerait rapidement avec $^{\cdot}NO$ pour reconstituer NO_2.



$$ON^{\cdot} \xrightarrow{+O_2} ONOO^{\cdot} \xrightarrow{+{}^{\cdot}N^{\cdot}} ONOONO \rightarrow 2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4.$$

Je me suis proposé d'examiner cette hypothèse de l'intervention éventuelle de $NO_3^{\cdot}$. En modifiant le mode opératoire en vue d'enrichir ou d'appauvrir les vapeurs réagissantes en un tel radical, on pouvait s'attendre à trouver des résultats différents de ceux qui avaient été précédemment obtenus. L'addition a, par suite, été effectuée d'une part avec $^{\cdot}NO$ et O_2 introduits séparément dans le milieu réactionnel qui aurait dû par là contenir une plus grande proportion du radical $NO_3^{\cdot}$, supposé fort instable, d'autre part avec NO_2 ayant « mûri » en vase clos, ou bien ayant été purifié par solidification, avec ou sans oxygène, pour être, au contraire, débarrassé le plus possible du $NO_3^{\cdot}$. De plus, j'ai également utilisé les vapeurs nitreuses occupant l'espace libre d'un flacon d'acide nitrique fumant, vapeurs qui,

étant en équilibre avec l'acide, avaient peu de chances de contenir en proportions notables ledit radical. En dépit de ces diverses modifications, j'ai toujours obtenu avec les mêmes rendements le produit déjà isolé, ce qui permet de considérer comme peu probable l'intervention du radical $NO_3^{\cdot}$ dans la réaction.

D'un autre côté, Stevens (7) a montré que l'oxygène est susceptible de modifier le mécanisme de l'addition de N_2O_4 au trans-stilbène et de favoriser la formation, entre autres composés, d'un nitronitrate. Toutefois, il ne semble pas qu'il en soit de même avec le mésodiphénylanthracène puisqu'on obtient le même résultat en entraînant les vapeurs nitreuses par l'air, l'oxygène ou l'azote.

Dès lors, on peut supposer que la formation du nitronitrate résulte de l'oxydation par les vapeurs nitreuses, d'un nitronitrite formé dans un premier temps ainsi qu'on l'a précédemment proposé (2), (8). Des expériences sont en cours pour essayer de voir si l'oxydation d'un nitrite en nitrate peut réellement s'effectuer par NO_2 dans les conditions de cette réaction.

Il restera à expliquer pourquoi, dans les mêmes conditions réactionnelles, il se forme intégralement, dans certains cas, tel celui du mésodiphénylanthracène, un produit suroxygéné, le nitronitrate et dans d'autres, comme celui du dichloro-5.11 diphényl-6.12 naphtacène (2), le dérivé dinitré.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) CH. DUFRAISSE et J. PERRONNET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2687; J. PERRONNET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 872.

(2) CH. DUFRAISSE, KHA-VANG-THANG et J. RIGAUDY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1705.

(3) J. F. BROWN Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6341.

(4) L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co. London, 2e éd., 1958, p. 116.

(5) A. D. CROSS, *Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy*, Butterworths scientific Publications London, 1re éd., 1960, p. 60.

(6) C. PINAZZI, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1150.

(7) T. E. STEVENS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3593.

(8) P. GRAY, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1367.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles,*
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Métamictisation des allanites. Possibilité de déterminer des âges géologiques.* Note (*) de M. **Paul Pellas**, présentée par M. Jean Wyart.

Des auteurs [1] ont constaté dans les allanites en voie de métamictisation une dilatation réticulaire du même type que celle observée dans les zircons radioactifs et, bien que n'ayant procédé à aucune mesure de radioactivité, ont mis en doute la possibilité d'effectuer des mesures d'âges à partir des variations mesurées, les effets de l'irradiation sur le déplacement et la forme des pics de diffraction étant, selon eux, essentiellement variables d'un échantillon à l'autre.

Nous avons étudié l'état cristallin et la radioactivité de 53 allanites biréfringentes provenant de pegmatites de différentes localités. Sur 32 d'entre elles nous avons mesuré les intervalles des plans $(\bar{2}11)$, $(\bar{1}13)$ et (300) que traduisent les raies les plus persistantes sur les clichés de poudre. Nous avons constaté dans la plupart des cas, si le minéral n'est pas altéré, une expansion régulière de l'écartement des plans réticulaires en fonction de l'irradiation, ce qui peut paraître surprenant si l'on songe aux différences dans la composition centésimale souvent observées dans les allanites-orthites. En réalité, les analyses chimiques de 20 allanites de provenances diverses montrent que 16 d'entre elles ne s'écartent au maximum que de 2 à 2,5 % de la composition centésimale moyenne, ce qui n'influe que d'une façon relativement faible sur la valeur des écartements réticulaires; seul un état d'hydratation trop élevé (H_2O combinée $> 2,5$ %) entraîne des résultats aberrants, obligeant à éliminer les minéraux considérés.

La radioactivité des allanites étant fréquemment répartie d'une manière hétérogène et la présence d'inclusions fortement radioactives pouvant entraîner des erreurs importantes dans les calculs d'irradiation, une étude discriminatoire de l'activité est indispensable et les mesures globales des radioéléments présents doivent être écartées. Les mesures d'activités par autoradiographie sur émulsions nucléaires de plaques minces se sont révélées satisfaisantes, des poses de durée différente permettant de délimiter des surfaces homogènes et libres de microinclusions. Les activités ainsi mesurées ont été augmentées de 10 % afin de compenser le déficit de comptage qui se manifeste par cette méthode. Les surfaces étudiées ont ensuite été détachées et étudiées aux rayons X par la méthode des poudres.

Les intervalles réticulaires des plans $(\bar{2}11)$, $(\bar{1}13)$ et (300) s'accroissent respectivement de 1,7 de 2 et 1,6 % en passant de l'irradiation $0,15.10^{16}$ α/cm^2 à l'irradiation $1,8.10^{16}$ α/cm^2. Pour des irradiations supérieures la diffusion des raies devient trop importante et empêche toute mesure tant soit peu

précise. Que l'accroissement régulier des distances réticulaires soit bien dû à l'irradiation subie par le minéral est confirmé dans le cas de 12 allanites des monts Ilmen et de 9 allanites de Madagascar (Mandrovato, Mafilefy) : les deux courbes tracées en fonction des activités et des distances réticulaires sont d'allure exponentielle, celle de l'Oural amorçant en outre le palier caractéristique de la saturation.

On a constaté par ailleurs que le pléochroïsme du minéral disparaissait aux environs de l'irradiation $2,5.10^{16}\ \alpha/\text{cm}^2$ et que l'isotropie optique s'établissait aux irradiations $3\text{-}3,2.10^{16}\ \alpha/\text{cm}^2$.

Détermination des âges géologiques. — En prenant 290 m. a. comme âge étalon des allanites des monts Ilmen, âge défini par les mesures les plus récentes [2], on calcule les irradiations des allanites à partir des activités mesurées. On trace ensuite la courbe des irradiations en fonction de $\sum[(\bar{2}11) + (\bar{1}13) + (300)]$, la somme des écartements permettant de normaliser les accroissements. Il est alors possible, dans le cas d'une allanite d'un autre gisement, de repérer un point de la courbe à partir de la somme des intervalles réticulaires mesurés pour les trois plans considérés et de déterminer la valeur de l'irradiation subie par le cristal. Connaissant l'irradiation, on calcule l'âge grâce à l'équation $T = I/4,31\ N$ (où T représente l'âge géologique évalué en secondes, I l'irradiation (α/cm^2) et N l'émission $\alpha/\text{cm}^2/\text{s}$ mesurée par autoradiographie.

Résultats. — *Madagascar.* — *a.* Sept prises d'allanites de Mandrovato donnent les âges suivants : 314, 314, 320, 340, 344, 337 et 266 m. a.

b. Deux allanites du gisement voisin de Mafilefy : 297 et 325 m. a.

c. Deux orthites d'Isoulana et d'Hazeletsy, amorphes aux rayons X, peuvent appartenir à ce groupe d'âge, car malgré leur activité élevée elles conservent encore leur biréfringence.

Il semble donc qu'il faille admettre à Madagascar un métamorphisme de 320 m. a. qui n'a pas encore été vérifié par les mesures d'âges absolus.

d. Pour trois allanites d'Amborompotsy nous avons obtenu : 500, 450 et 450 m. a. Ces âges recoupent l'âge de 485 m. a. des pegmatites post-tectoniques de Madagascar.

Azgour (Maroc). — Cette allanite a été étudiée par F. Permingeat [3] qui nous en a cédé quelques échantillons. Trois prises donnent les âges suivants : 256, 256 et 250 m. a. Le granite post-tectonique d'Azgour s'est mis en place probablement au Stéphanien [4]. Sur la nouvelle échelle des âges géologiques absolus de Kulp [5] le Stéphanien « vaut » 290 m. a. environ. Toutefois l'âge référence de l'Oural que nous avons choisi (290 m.a.) ne recule la base du Carbonifère que de 40-50 m. a., tandis que sur la nouvelle échelle cette base est reportée 100 m. a. en arrière. La divergence entre l'âge mesuré et son repère sur la nouvelle échelle peut s'expliquer ainsi, et l'âge mesuré serait alors Carbonifère moyen ou à la base du Carbonifère supérieur.

Jersey. — Une seule mesure, donc insuffisante, donne un âge de 210 m. a. Cet âge correspond dans la nouvelle échelle au Trias inférieur, ce qui est peu vraisemblable, ou au Permien supérieur en faisant une correction analogue à celle d'Azgour, qui est encore un âge trop récent pour l'Hercynien. L'âge réel doit être plus élevé que celui mesuré.

Hundholmen (Nordland, Norvège). — Deux mesures aboutissent à 250 et 255 m. a. La même observation que pour Azgour doit être faite. L'âge est très probablement Carbonifère supérieur, indiquant que les pegmatites de Hundholmen considérées jusqu'ici comme calédoniennes seraient en réalité hercyniennes.

Amherst County (Virginie). — Deux mesures rendues imprécises par la diffusion des raies de diffraction donnent les âges suivants : 358 et 307 m. a. Dans cette région des Appalaches plusieurs métamorphismes successifs ont affecté le précambrien. De nombreux âges apparents compris entre 320 et 370 m. a. y ont été mesurés. Un dernier métamorphisme de 250 m. a. a affecté toute la région des Appalaches (6).

Hitterö (Norvège). — Deux allanites ne donnant plus de spectre de diffraction, mais biréfringentes, et dont l'une a conservé son pléochroïsme permettent d'évaluer un âge maximal compris entre 350 et 400 m. a., vérifiant l'âge calédonien.

Conclusions. — En prenant certaines précautions (discrimination de l'activité, rejet des échantillons anormalement hydratés), il est possible d'évaluer des âges géologiques probants à partir de l'expansion réticulaire observée dans les allanites. Dans les cas favorables on peut atteindre une précision de l'ordre de 10 % dans les mesures. L'âge mesuré ne représente, bien entendu, l'âge réel depuis la cristallisation du minéral que si ce dernier n'a pas été soumis à un réchauffement ultérieur. En effet, les allanites métamictes qui recristallisent déjà à une température inférieure à 400°C (7) sont bien plus sensibles que les zircons aux effets thermiques. Ces réserves étant faites, on peut envisager d'appliquer cette méthode semi-quantitative de mesure des âges aux cristaux d'allanites contenus dans les plaques minces de granites et autres roches éruptives.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) T. Ueda et M. Korekawa, *Mem. Coll. Sc.*, Univ. of Kyoto, 21 B, 1954, p. 151.
(2) L. N. Ovchinnikov et M. A. Harris, *Rep. 21st Inter. Geol. Congr. Norden*, 1960, Pt 3, p. 33.
(3) F. Permingeat, *Not. Serv. Geol. Maroc*, 14, 1956, p. 125.
(4) F. Permingeat, *Not. Mem. Serv. Geol. Maroc*, n° 141, 1957, p. 23.
(5) J. L. Kulp, *Rep. 21st Inter. Geol. Congr. Norden*, 1960, Pt 3, p. 18.
(6) J. L. Kulp et F. D. Eckelmann, *Program* 1960 *Ann. Meeting, Geol. Soc. Amer.*, p. 144.
(7) T. Ueda et M. Korekawa, *Miner. J. Jap.*, 1, 1955, p. 198.

(*Laboratoires de Minéralogie de la Sorbonne et du Muséum.*)

MINÉRALOGIE. — *Étude de la répartition des éléments dans les niobotantalates métamictes, à l'aide d'un procédé d'analyse ponctuelle basé sur l'emploi des sondes électroniques.* Note (*) de M. **Daniel Fauquier**, présentée par M. Jean Wyart.

Le travail dont nous présentons ici les premiers résultats a pour but d'étudier les irrégularités de répartition de la matière au sein des niobotantalates et titanates métamictes. Il a été effectué à l'aide de la « sonde de Castaing » ([1]). Cet appareil permet d'effectuer des spectres d'émission X sur un volume réduit, environ 10 μ^3, pour une surface de 4 μ^2 délimitée sur la section polie par l'impact électronique (Ø 1 à 2 μ). Les facteurs d'erreurs propres à cette méthode laissent un domaine de possibilités, dans le cas de substances à pouvoir diélectrique prononcé et à nombre élevé de constituants, qui a déjà été défini ([2]). Le principe des mesures effectuées a été la comparaison des concentrations entre des points de composition voisine.

On a étudié les espèces suivantes : betafite, fergusonite, euxénite, provenant des pegmatites de Madagascar ainsi que des niobotantalates cubiques du Bouclier Nordique (wiikite-loranskite) ([3]). En tout une dizaine de sections polies.

Le premier fait qui se dégage de nos observations c'est que l'hétérogénéité de répartition de la matière dans nos échantillons peut être ramenée à deux modes d'arrangement principaux, nettement différents et possédant chacun leur unité. Chacun de ces modes ne se retrouve pas indifféremment dans n'importe quelle espèce. L'un de ces types correspond aux minéraux à faciès cubique (groupe de la bétafite, groupe du pyrochlore) et l'autre aux minéraux quadratiques et orthorhombiques.

1. *Minéraux cubiques.* — Ils comportent un fond dont la composition semble homogène à l'échelle où nous nous plaçons. Ce fond est lui-même parsemé de petites inclusions dont la surface est comprise entre 10 et 40 μ^2 environ. Ces inclusions sont réparties de façon plus ou moins dense dans le minéral. Elles peuvent se rassembler, au point de laisser des portions du fond de mêmes dimensions qu'elles, alors que la dispersion maximale délimite des portions du fond, vierges de toute inclusion, dont la surface s'étend à plusieurs centaines de microns carrés. Macroscopiquement, les plages noir verdâtres ou brunes qu'on observe dans ces minéraux correspondent aux zones à plus grande densité d'inclusions et les parties de couleur ocre à celles où elles sont le plus clairsemées.

Cette disposition est constante dans les cas que nous avons observés. De leur côté les compositions chimiques du fond et des inclusions varient selon les échantillons mais elles possèdent des caractères constants qui permettent de les individualiser. Le fond possède la composition quali-

tative des minéraux de ce groupe, Nb, Ta, Ti, U, Ca, etc., plus une série d'éléments probablement en traces puisqu'on ne les trouve pas dans les tableaux d'analyses classiques; Sr, Sc, Nd, dans les bétafites de Madagascar, Yb et Gd dans les minéraux de Carélie. Il concentre la totalité de l'uranium, Ca et surtout Nb, sont en teneurs plus élevées que dans les inclusions, Ti et Fe sont en teneurs très sensiblement moindres; Ta est à peu près également réparti dans le fond et dans les inclusions.

Ces dernières sont de deux sortes, les plus nombreuses concentrent la plus grande partie du titane, elles possèdent en outre une teneur élevée en fer, du tantale et un peu de calcium, pas d'uranium.

Les autres inclusions concentrent la plus grande partie du fer, Ti reste en proportions importantes, Ta et Fe sont présents, U est absent.

Dans un cas, on a observé que les différences de composition existant entre les différentes sortes d'inclusions et le fond étaient beaucoup moins sensibles que nous venons de le décrire.

D'autre part, les minéraux en provenance de Carélie sont traversés par des cassures de 5 à 20 μ de large remplies de substances qu'on a pu identifier à la calcite et à la barytine. Des dosages ont été effectués en se référant à des étalons de même nature préalablement dosés chimiquement. Dans le cas de la calcite on a obtenu pour Ca, 39 % (dans CO_3Ca, 40 %) et dans le cas de la barytine, Ba, 49; Ca, 6,25; S, 13,2. La présence dans ces minéraux de Ca sous forme de carbonate avait déjà été remarquée optiquement, par l'analyse thermique différentielle et par effervescence avec HCl [*loc. cit.* (3)]. Ces substances n'ont pas été rencontrées dans les bétafites.

La fusion des minéraux cubiques conduit à la formation des mêmes phases cristallines que la réaction exothermique se produisant à 680° et l'on observe après refroidissement un enchevêtrement de baguettes délimitant des plages triangulaires et semblant cryptocristallines (4). Ces baguettes qu'on avait précédemment isolées mécaniquement sont larges de 5 à 10 μ et longues de 1 à 2/10e de millimètre. Nous avons pu effectivement constater que Ti, Fe et Ta s'y trouvent concentrés, alors que Nb, U et Ca le sont dans les plages triangulaires. Malheureusement comme ces plages sont probablement constituées de cristallites ultramicroscopiques nous n'avons pas pu préciser la nature de la répartition de ces derniers éléments.

2. *Minéraux quadratiques et orthorhombiques.* — Le mode de répartition des éléments propres aux minéraux de ce type est beaucoup plus simple, optiquement, ils sont homogènes. Toutefois, lorsqu'on déplace la sonde à la surface de ces minéraux, on enregistre des variations dont l'amplitude et la période sont sensiblement constantes au long des divers trajets parcourus; la période correspondant à des déplacements de la sonde de l'ordre de 2 à 3 μ. Tout se passe comme si l'on était en présence d'une répétition périodique de cristallites de plusieurs sortes et dont les dimen-

sions seraient légèrement inférieures au pouvoir séparateur de la sonde. Il n'a, par conséquent, pas été possible de préciser leur nature.

Dans ce groupe de minéraux on met en évidence les éléments rares suivants : W, Er, Gd, Sm et Sc, en teneurs parfois sensibles. D'autre part on rencontre souvent des veinules drainant l'uranium qui s'y trouve concentré et des proportions notables de Nb, Ta, Ti, Fe et Pb.

Après fusion, la répartition de la composition reste la même. On ne remarque pas l'existence de cristallites développés et concentrant préférentiellement les éléments.

Conclusions. — Il n'est guère possible de généraliser une hypothèse étant donné le nombre relativement faible de cas examinés. Néanmoins, on peut souligner une régularité certaine dans la coïncidence entre le mode de répartition des inclusions chimiquement définies et la symétrie apparente du cristal, d'autant plus que cette relation existe dans le cas de gisements aussi différents et éloignés que ceux de Carélie et de Madagascar.

Nous pouvons cependant faire une série de remarques concernant le problème de la genèse et de l'évolution de nos minéraux.

1° L'hétérogénéité des niobotantalates n'est pas le fait direct de la métamictisation. Les désordres qu'elle provoque intéresse des volumes sans rapport d'échelle avec les dimensions des plus fins cristallites rencontrés. Elle serait plutôt à rattacher à un processus de pseudomorphose.

2° Elle ne semble pas contemporaine des altérations supergènes comme le degré d'hydratation de ces minéraux a pu le faire supposer et suggère davantage l'action de ségrégations contemporaines de la formation ou même d'altérations en profondeur. Cependant, on ne s'explique pas la raison pour laquelle ce phénomène se développe différemment suivant la symétrie apparente.

3° On peut émettre l'hypothèse que les différences de teneur en calcium distinguant la composition globale des bétafites de celle des minéraux du groupe du pyrochlore [5], sont dues à la présence de carbonate d'origine externe, plutôt qu'à un départ dans le minéral le plus pauvre en calcium. Ceci est d'ailleurs en accord avec les conditions de gisement connues et pourrait être vérifié par dissolution préalable des carbonates.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) R. Castaing, *Thèse Sciences*, Paris, 1951.
(2) Capitant et Weinryb, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 83, 1960, p. xxxviii.
(3) D. Fauquier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3032.
(4) J. Orcel, D. Fauquier, M. Foëx, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 658.
(5) M. Gasperin, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 81, 1958, p. 116.

MINÉRALOGIE. — *Les poteries préhistoriques sont-elles de véritables céramiques* ? Note (*) de M. **Guy Périnet**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude radiocristallographique de poteries préhistoriques a montré que leur cuisson a été insuffisante pour qu'il se produise des constituants siliceux caractéristiques des céramiques *stricto sensu*.

Une série de poteries préhistoriques de Provence a été examinée par diffraction des rayons X, selon une méthode mise au point aux cours de travaux antérieurs [1] et qui permet une évaluation de la température de cuisson. La méthode consiste à comparer le diagramme Debye-Scherrer de la céramique analysée à une série de diagrammes étalons obtenus avec des terres argileuses cuites à des températures s'échelonnant de 500 à 1100°.

Sans entrer dans le détail de la méthode rappelons qu'elle permet de déterminer une gamme de températures repères, les principales étant 500 et 800° environ. En effet, c'est vers 500° que le réseau de la kaolinite est détruit tandis qu'à 800° apparaissent les raies du minéral synthétisé par la cuisson, la gehlénite (le silico-aluminate de calcium le plus riche en chaux). Quelle que soit la teneur initiale en kaolinite c'est toujours la gehlénite qui se forme la première, l'anorthite (silico-aluminate de calcium le moins riche en chaux) et la wollastonite (forme β du silicate monocalcique) se forment à plus haute température (à 850°). D'ailleurs, à partir de cette dernière température, la teneur relative des minéraux de néoformation est fonction à la fois de la température de cuisson et de la teneur initiale en kaolinite.

Cette méthode avait été appliquée à des céramiques fournies par M. Fernand Benoit, Directeur des antiquités de la 12e Circonscription historique. Pour ces objets provenant du bassin méditerranéen et d'âge s'échelonnant du VIe au IIe siècle avant J. C., les températures de cuisson se sont avérées être très diverses dans une gamme allant de 500 à 1050°. Les poteries préhistoriques présentement examinées ont un âge s'étendant du néolithique moyen (Cardial I, 2800 ans avant J. C. environ) à l'âge du fer (900 ans avant J. C. environ).

Le diagramme de rayons X de tous les échantillons sauf deux, correspond à un mélange quartz, calcite, muscovite (le terme « muscovite » est pris au sens large du mot, car, dans un mélange complexe il est difficile de différencier les différents types de mica et d'illite). Pour tous ces échantillons aucun composé de synthèse n'est visible; donc, la température de cuisson est inférieure à 800°. Par ailleurs, aucune trace de kaolinite n'est décelée avec la technique classique des aggrégats orientés; donc les échantillons ont été cuits entre 500 et 800°. Pour confirmation les échantillons ont été traités thermiquement à 800° et comme prévu, il s'est formé de la gehlénite.

Les deux exceptions citées ci-dessus correspondent, l'une à un échantillon cuit entre 800 et 850°, l'autre à un fragment de vase cuit au maximum vers 150° seulement car de la montmorillonite est visible dans le diagramme. La présence de cette phyllite a été vérifiée par le test au glycérol; la température de cuisson ne peut être établie de façon précise car la température de déshydratation réversible de la montmorillonite varie, entre 100 et 200° environ. Pratiquement, on peut considérer que cet échantillon n'a pas été cuit. Il s'agit d'une poterie noire de Trets (Bouches-du-Rhône), de la civilisation lacustre dite de la Lagozza. Cette poterie confectionnée sans doute avec de la vase de lac se désagrège d'ailleurs rapidement quand elle est imbibée d'eau. Quant à la poterie bien cuite (entre 800 et 850°) il s'agit d'un vase du Cardial II (Néolithique supérieur).

Ainsi, à l'exception de ce dernier échantillon, aucune substance nouvelle n'a été synthétisée par la cuisson, celle-ci ayant eu lieu à une température trop basse.

La calcite toujours présente peut être due, partiellement ou totalement à la recarbonatation de la chaux et, pour obtenir cette dernière une cuisson aux environs de 610° est suffisante.

Il s'ensuit qu'il est difficile de considérer les poteries préhistoriques comme de véritables céramiques, au sens strict du mot, il s'agirait plutôt d'un mortier de chaux.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) *Contribution de la diffraction des rayons X à l'évaluation de la température de cuisson d'une céramique* (*VII*e *Congrès international de Céramique*, Londres, mai 1960) (sous presse).

(*Centre de Recherches scientifiques industrielles et maritimes, Marseille.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Proposition pour l'interprétation de la loi de Bravais-Friedel généralisée (loi de Donnay et Harker).* Note (*) de M. **Piet Hartman**, présentée par M. Jean Wyart.

Comme on le sait, le groupe spatial qu'on peut déduire de la morphologie d'un cristal par la loi de Donnay et Harker ([1]) ne coïncide pas toujours avec le groupe spatial déterminé par les rayons X. Prenons comme exemple NaCl dont le groupe spatial est F*m*3*m*, tandis que l'aspect morphologique conduit au groupe P*m*3*m*. L'attention a été tout récemment ([6]) attirée sur ce fait par J. D. H. et G. Donnay auxquels j'ai soumis les remarques ci-dessous, à la rédaction desquelles ils ont bien voulu m'apporter leur aide.

Selon Georges Friedel ([2]), la maille des rayons X ne doit pas nécessairement être la même que la maille déduite de la loi de Bravais. On doit dès lors se poser la question suivante : quelle est la relation entre la maille structurale et la maille morphologique ? La première, dans le cas de NaCl, a pour arête $a = 5{,}64$ Å. Selon Donnay et Harker ([1]) on pourrait choisir une maille morphologique avec $a = 2{,}82$ Å, sous-multiple de la maille structurale.

Pour la morphologie, ce qui est cause déterminante c'est, non pas la périodicité structurale, mais bien la périodicité énergétique. La période énergétique est évidemment la distance entre Na et Cl, à savoir 2,82 Å. Si les deux atomes étaient les mêmes et la liaison covalente, la morphologie serait la même : cubes {100}.

On pourrait décrire la relation entre les deux mailles grâce à la notion d'antisymétrie. Dans la direction de l'arête du cube, la translation antisymétrique (ou antitranslation) amène un ion positif à coïncider avec un ion négatif. Pour la morphologie il n'y a pas de différence entre une translation et une antitranslation, si nous faisons abstraction des formes peu importantes. La description de la structure de NaCl par l'antisymétrie a été signalée déjà par Heesch ([3]).

Pour CsCl, la maille structurale est du type P tandis que la maille morphologique est du type I avec les mêmes dimensions. Il existe une antitranslation $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$.

Avec ces exemples, nous sommes restés dans le domaine des translations rigoureuses. Si nous agrandissons ce domaine en y ajoutant les pseudo-translations, nous pouvons généraliser les résultats. D'après Garrido ([4]), la pseudo-maille morphologique de $CuFeS_2$ est celle dont la période c' est moitié de la période structurale c. Pour le dibiphénylène-éthylène, la pseudo-maille morphologique est une maille C*mmm* avec $a' = a$, $b' = b/3$, et $c' = c/2$ [*cf.* Fenimore ([5])].

De même pour la structure du type barytine, on pourrait choisir une

maille C *mmm* avec $a' = a/2$, $b' = b$ et $c' = c/2$ par rapport au groupe spatial P *nma*. Nous supposons que les ions $SO_4^{=}$ et Ba^{++} jouent le même rôle, c'est-à-dire qu'ils sont (morphologiquement) équivalents. Les périodes a' et c' sont des pseudo-périodes. La liste des formes rangées selon la loi de Bravais est alors la suivante (indices structuraux) : (001), (210), (010), (100), (011), (211) et (101), qui ne reflète pas trop mal les faits d'observation.

Pour décrire le rapport entre la pseudo-maille morphologique et la maille structurale, on pourrait utiliser des pseudo-translations bicolores (antisymétrie) ou multicolores (antisymétrie multiple). Vraisemblablement on pourrait obtenir les dimensions de la pseudo-maille en négligeant les réflexions des rayons X de faible intensité. Le réseau réciproque s'obtiendrait alors en considérant seulement, pour chaque rangée réciproque, le nœud correspondant à la réflexion d'intensité maximale. Puisque, pour la morphologie, le nombre d'électrons d'un atome n'a aucune signification, il conviendrait de prendre le facteur de structure unitaire U (*hkl*) au lieu de l'intensité I (*hkl*) ou du facteur de structure F (*hkl*).

Les mailles morphologique et structurale peuvent ou non coïncider; dans la négative, la première est sous-multiple de la seconde.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) J. D. H. DONNAY et D. HARKER, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 274; *Amer. Mineral.*, 22, 1937, p. 446.
(2) G. FRIEDEL, *Leçons de Cristallographie*, 1926, p. 128.
(3) H. HEESCH, *Z. Krist.*, 73, 1930, p. 341.
(4) J. GARRIDO, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 197.
(5) C. P. FENIMORE, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 295.
(6) J. D. H. DONNAY et G. DONNAY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 908.

(*Geologisch en Mineralogisch Instituut, Rijksuniversiteit, Leiden, Pays-Bas.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure des phases mésomorphes d'un savon-monomère seul et en présence d'eau.* Note (*) de Mlle **Françoise Husson**, MM. **Jean Herz** et **Vittorio Luzzati**, présentée par M. Jean Wyart.

On a étudié, au moyen de la diffraction des rayons X, les phases mésomorphes que forme un savon vinylique soit seul, soit en présence d'eau. On décrit la structure de ces phases et l'on détermine les dimensions des éléments de structure en fonction de la concentration.

Il est bien connu que les savons forment des phases mésomorphes, soit à l'état pur avant leur fusion, soit dans des mélanges avec certains solvants. Grâce à des études systématiques effectuées au laboratoire de rayons X du Centre de Recherches sur les Macromolécules, les diagrammes de phase de plusieurs de ces systèmes ont été explorés, et la structure de nombreuses phases a été déterminée ([1]) à ([4]). A la suite de ces résultats, nous nous sommes proposés de préparer un savon qui soit en même temps un monomère vinylique, de l'ordonner dans une phase mésomorphe, et de le polymériser et le réticuler dans cet état. Nous décrirons ici les structures mésomorphes dans lesquelles nous avons polymérisé et réticulé le monomère; les premiers résultats de l'étude des polymères obtenus feront l'objet d'une publication ultérieure.

Nous avons choisi comme savon monomère l'ω-styrylundécanoate de sodium :



Nous en avons fait la synthèse suivant la méthode indiquée par Freedman et coll. ([5]). Pour la détermination des structures mésomorphes et le calcul de leurs paramètres, nous avons utilisé la diffraction des rayons X, suivant une technique déjà décrite ([1]).

Dans tout ce qui suit, c désigne la concentration en grammes de savon par gramme de mélange.

Système monomère-eau. — En examinant aux rayons X quelques échantillons savon-eau à différentes températures, nous avons observé que ce n'est qu'au-dessus de 107° qu'apparaissent les phases mésomorphes. En effet, en dessous de 107°, les chaînes hydrocarbonées des molécules sont cristallisées et rigides, et le mélange savon-eau forme un coagel; à 107°, les chaînes « fondent » et prennent la configuration désordonnée et quasi-liquide, qui est caractéristique des structures liquides cristallines ([1]). Nous avons choisi 117° comme température d'étude du diagramme de phase.

A cette température, nous avons trouvé deux phases mésomorphes qui sont communes à de nombreux systèmes savon-eau, et dont la structure a déjà été décrite ailleurs ([1]) : les phases lisse et médiane. Elles sont séparées

par un étroit intervalle de concentration, aux environs de $c = 0{,}65$, que nous n'avons pas pu explorer, car il s'est avéré difficile d'empêcher une amorce de polymérisation au cours de l'expérience de rayons X (et ceci même en présence d'inhibiteur comme l'hydroquinone) : cette polymérisation bouleverse la structure initiale.

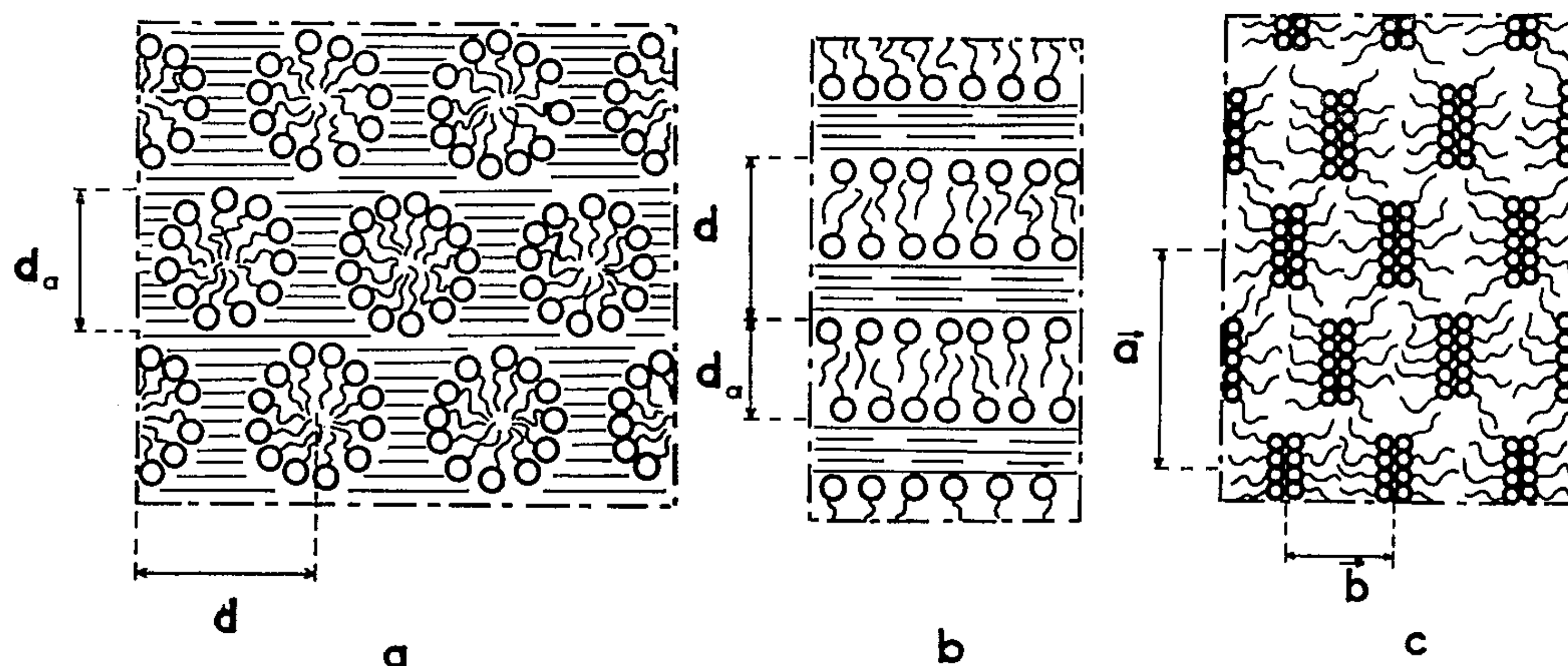


Fig. 1. — Représentation schématique des structures.
a. Phase médiane; *b.* Phase lisse; *c.* Phase à rubans.
La région hachurée représente les zones occupées par l'eau.

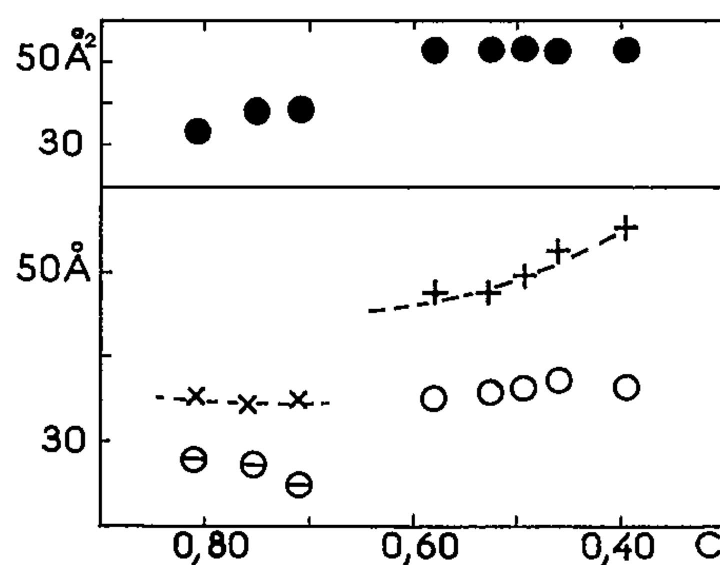


Fig. 2. — Variation des dimensions de structure des phases médiane et lisse, en fonction de la concentration (*fig.* 1, *a* et *b*).
Phase médiane : + distance entre cylindres *d*; ○ diamètre des cylindres;
Phase lisse : × équidistance des feuillets *d*; ⊖ épaisseur des feuillets de savon, d_a;
● surface disponible en moyenne par groupement hydrophile, à l'interface savon-eau.

Dans la phase médiane, que nous avons étudiée entre $c = 0{,}38$ et $c = 0{,}60$, les molécules de savon constituent des cylindres de longueur indéfinie, tapissés par les groupes polaires et remplis par les chaînes hydrocarbonées à l'état liquide; ces cylindres sont disposés aux nœuds d'un réseau hexagonal bidimensionnel, et séparés les uns des autres par l'eau (*fig.* 1 *a*). Lorsque la concentration *c* augmente, l'épaisseur de la couche d'eau entre cylindres diminue, tandis que le diamètre du cylindre de savon demeure constant et égal à 36 Å; la surface moyenne disponible par groupement carboxylique à la surface du cylindre reste également constante et égale à 52 Å² (*fig.* 2). Rappelons qu'on a observé cette valeur constante de 52 Å²

pour les phases médianes des savons alcalins à 100°, et que cette constance est le trait remarquable de la structure médiane [2].

Dans la phase lisse, les molécules de savon se disposent en feuillets plans, parallèles et équidistants, tapissés par les groupes polaires et remplis par les chaînes hydrocarbonées à l'état liquide; ces feuillets sont séparés les uns des autres par l'eau (*fig.* 1 *b*). Lorsque *c* varie de 0,71 à 0,82, l'épaisseur du feuillet d'eau diminue, celle du feuillet de savon croît de 24 à 29 Å, alors que la surface moyenne disponible par groupement carboxylique à la surface du feuillet décroît de 39 à 34 Å² (*fig.* 2). Ce comportement a également été déjà décrit dans les phases lisses des savons alcalins [2].

Monomère pur. — Au-dessus de 160° l'ω-styrylundécanoate de sodium pur présente des phases mésomorphes analogues à celles décrites par Skoulios et Luzzati dans les savons de sodium purs [3] : les groupes polaires des molécules se localisent en rubans de longueur indéfinie; ces rubans sont ordonnés suivant un réseau bidimensionnel rectangulaire centré, très peu différent dans notre cas d'un réseau hexagonal; les chaînes hydrocarbonées à l'état liquide remplissent l'espace entre rubans (*fig.* 1 *c*). À 198°, les paramètres du réseau rectangulaire centré sont : $\vec{a} = 71{,}6$ Å, $\vec{b} = 37{,}7$ Å.

Nous n'avons pas étudié systématiquement cette phase et n'avons examiné que quelques températures en dessous de 240°, température que nous n'avons pas dépassée à cause d'un début de dégradation du savon. Remarquons qu'à ces températures, il est impossible d'éviter la polymérisation du monomère; malgré la présence d'inhibiteur, le savon est partiellement polymérisé à la fin du temps d'exposition aux rayons X.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios et F. Husson, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 660.
(2) F. Husson, H. Mustacchi et V. Luzzati, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 668.
(3) A. Skoulios et V. Luzzati, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 278.
(4) P. Spegt, A. Skoulios et V. Luzzati, *Acta Cryst.* (sous presse).
(5) H. Freedman, J. P. Mason, A. I. Medalia, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 76.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *De la vitrification des oxydes simples.* Note (*) de M. **Vittorio Garino-Canina**, présentée par M. Jean Wyart.

Les oxydes qui peuvent prendre la forme vitreuse présentent des réseaux très ouverts caractérisés par une grande « solubilité » pour les défauts cationiques du type Frenkel : ceci est dû d'une part à une géométrie favorable, d'autre part au fait que les positions interstitielles y seraient relativement stables. L'idée d'interaction coulombienne entre défauts de déplacement peut conduire aussi bien au modèle du « random network », qu'au modèle « cristallitique » pour les structures vitreuses. On retrouve par ces idées certaines règles qui avaient été établies empiriquement pour classer les oxydes formateurs de verres.

Nous avons vu ([1]) que le phénomène de la fusion pâteuse que présentent certains oxydes peut être interprété en admettant que leur réseau tridimensionnel présente de grandes possibilités de désordre du type Frenkel. Ces oxydes sont généralement des formateurs de verres, (SiO_2, GeO_2, P_2O_5, B_2O_3, etc.).

On peut admettre que la concentration des défauts du type Frenkel à une température donnée est conditionnée par divers paramètres. D'une part, un paramètre géométrique tenant compte du volume interstitiel possible : nous avons choisi ([1]) le rapport V_v/V_c entre le volume total vide et le volume total cationique : ce rapport exprimerait en quelque sorte l'idée de « solubilité » pour les défauts cationiques. La concentration des défauts sera d'autre part conditionnée par l'environnement des places interstitielles qui est responsable du champ auquel le cation interstitiel sera soumis. Ce deuxième facteur détermine l'énergie de formation des défauts envisagés. Des positions interstitielles relativement stables nécessiteront de faibles énergies de formation, apportant donc dans le solide un excédent d'énergie relativement faible pour une concentration en défauts donnée ($\Delta U \simeq nE_f$, où U est l'énergie interne, E_f l'énergie de formation d'un défaut, n le nombre de défauts). Elles conduiront aussi à des mobilités relativement peu élevées.

Dans un réseau désordonné la neutralité électrique n'est plus satisfaite dans le volume le plus petit possible : par exemple dans SiO_2 l'élément de volume contenant un Si interstitiel contiendra des charges positives excédentaires tandis que l'élément de volume contenant une lacune Si contiendra des charges négatives fictives excédentaires. On peut admettre que la distribution des défauts d'origine thermique est au moins partiellement désordonnée : un cation interstitiel ne sera pas entouré uniquement par des lacunes cationiques et *vice versa.* La distribution des défauts se renouvelle d'autre part, sans cesse et est soumise à des fluctuations. On peut donc imaginer que, à un instant donné, la force locale agissant sur le petit élément de volume contenant un défaut ne sera pas, généralement, nulle. Le problème qui se présente est celui du calcul des forces

d'interaction; la difficulté est due surtout au fait que nous ignorons la valeur des charges des défauts, les structures qui nous intéressent le plus n'étant pas, généralement, entièrement ioniques.

La concentration élevée de défauts de type Frenkel à distribution partiellement désordonnée qui caractérise notre matière à une température supérieure à celle de fusion peut rester sensiblement figée lors du refroidissement en donnant un système hors équilibre. Ceci pourrait avoir lieu en raison de la faible mobilité des défauts (positions interstitielles assez stables). Le désordre serait donc dû, d'une part au fait qu'il existe des atomes (ions) déplacés, d'autre part à la déformation que le réseau subit aux environs des lacunes et des interstitiels, ainsi qu'à celle qui est produite par les interactions coulombiennes entre défauts. Pour des concentrations assez élevées de défauts on pourrait aboutir par cette voie à ce qu'on a appelé un « random network » [Zachariasen ([2]), Warren ([3])].

Dans une deuxième hypothèse, le réseau considéré à température élevée pourrait, sous l'action des forces coulombiennes d'interaction entre défauts, subir des glissements de petits domaines les uns par rapport aux autres qui seraient ainsi mutuellement désorientés. On peut, en effet, passer d'une distribution de défauts à une autre simplement par les déplacements relatifs des défauts individuels diffusant dans le réseau ou bien par des petites translations ou rotations des domaines contenant les défauts les uns par rapport aux autres. Ce phénomène pourrait d'ailleurs correspondre à un début de fusion. Notre matière fondue serait alors constituée par un ensemble de domaines mutuellement désorientés, séparés par des régions assimilables à des défauts étendus du type dislocation. Par refroidissement de ce liquide on pourrait aboutir à une structure vitreuse du type cristallitique [Randall, Rooksby, Cooper ([4]); Lebedev ([5])]. Les défauts ponctuels pourraient disparaître en partie lors du refroidissement par recombinaison mutuelle ou sur la surface des « cristallites ». La distinction entre défauts de Frenkel et de Schottky disparaît d'ailleurs dans ces conditions.

Nous voyons apparaître essentiellement deux conditions caractérisant l'aptitude d'un oxyde à former un verre.

1° La structure doit présenter, comme nous l'avons dit plus haut, de grandes possibilités de désordre du type Frenkel. En considérant les défauts cationiques, nous avons introduit ([1]) le rapport V_o/V_c comme paramètre caractérisant une « solubilité » des défauts dans le réseau. Il s'agira donc, en général, de structures ouvertes. Nous retrouvons ici, implicitement, une condition qui a été présentée par de nombreux auteurs qui ont considéré l'existence de liaisons dirigées, partiellement homopolaires, comme une condition indispensable pour l'obtention d'un verre. Ce sont en effet les structures à liaison dirigée qui donnent des réseaux très ouverts.

2° Le cation de l'oxyde formateur doit être petit et fortement chargé. Cette condition est à considérer comme intervenant à deux points de vue.

En premier lieu, on peut dire qu'elle favorise l'obtention de structures ouvertes. Deuxièmement, la charge des défauts cationiques, donc l'importance des interactions coulombiennes, dépendront de la charge du cation. Nous retrouvons encore une règle qui avait déjà été établie sur des bases empiriques qui reconnaît l'importance de la charge et de la dimension du cation dans la formation d'un verre d'oxyde.

Les deux modèles, « cristallitique », et du « random network » semblent pouvoir être déduits des idées que nous venons d'exposer. Un verre pourra être décrit dans le premier cas comme composé par une distribution de petits domaines mutuellement désorientés et séparés par des régions assimilables à des défauts du type joint de grain. Dans le deuxième cas, nous pourrions le décrire comme un « réseau » continu, désordonné à cause du grand nombre d'atomes déplacés et des déformations qui en résultent.

Un modèle unique ne permet sûrement pas d'interpréter les propriétés de toutes les matières vitreuses. Ceci est probablement vrai, même si l'on se limite aux verres d'oxydes simples. Plusieurs types de structures doivent vraisemblablement être envisagés et probablement même des structures « mixtes » faisant appel simultanément à deux ou plusieurs modèles différents.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) V. Garino-Canina, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1807.

(2) W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3041.

(3) B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, 8, 1937, p. 645; 15, 1942, p. 602.

(4) J. T. Randall et H. P. Rooksby, *B. S. Cooper. J. Soc. Glass Technology*, 14, 1930, p. 219.

(5) A. A. Lebedev, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, Sér. Phys., 4, 1940, p. 584.

PÉTROGRAPHIE. — *Pétrographie du socle cristallin de la Terre Adélie.* Note (*) de M. **Pierre Bellair**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'examen des lames minces et les analyses chimiques montrent que l'ensemble des roches ignées de l'archipel de Pointe-Géologie ont une tendance charnockitique très nette, malgré la présence de minéraux hydroxylés. Il s'agirait de roches originellement à hypersthène modifiées par des granitisations ultérieures. Les teneurs en alumine, soude et potasse montrent parfois des caractères assez particuliers.

Dans une Note précédente ([1]) ont été décrites les données stratigraphiques et structurales de l'archipel de Pointe-Géologie.

Six roches choisies ont été données à l'analyse (M. Patureau) pour tenter de définir les caractères chimiques des magmas.

(1) TA 6051 : Granite de la série ancienne, à grain fin : îlot sans nom au large de la moraine de Pointe-Géologie.
(2) TA 6035 : Pegmatite à l'île Hélène, de la série ancienne.
(3) TA 6018 : Granite filonien rose (granite plus récent) : îlot à l'Ouest de l'île du Gouverneur.
(4) TA 604 : Enclave mélanocrate biotitique à l'île Hélène.
(5) TA 6040 : Roche noire filonienne à l'île Hélène.
(6) TA 6015 : Filon mélanocrate à l'île du Lion.

Les analyses ont donné les résultats suivants (tableau I), la norme étant calculée suivant la méthode C. I. P. W.-Lacroix et les paramètres étant ceux de la classification A. Lacroix.

Aucune analyse n'est discordante des observations en lame mince.

(1) et (2) sont des granodiorites typiques avec prédominance du sodium sur le potassium. La lame mince de (1) montre des pyroxènes presque intégralement transformés en micas avec exsudation de magnétoilménite, et souligne la possibilité d'un faciès charnockitique originel.

Le granite rose est assez nettement différent : c'est un granite monzonitique à paramètres identiques à ceux des charnockites typiques (I, 3-4, 2, 3). Or des charnockites ont été signalées en Terre Adélie de souveraineté australienne vers Cape Denison.

La roche n° 4 est une enclave de type micaschiste dioritique; en lame mince on y voit : quartz, biotite, muscovite, alignements de magnétite, feldspaths très altérés, méconnaissables, séricitisés et saussuritisés; le grain est très fin et peut laisser supposer une roche originelle filonienne du type kersantite.

Les deux dernières analyses ont trait à des roches de filons mélanocrates métamorphisés : l'un est une amphibolite presque entièrement composée d'amphibole avec des cristaux de biotite, l'autre un gabbro quartzique à hypersthène à grain fin : les feldspaths, petits, sont fortement basiques, le pyroxène est partiellement ouralitisé ou biotitisé, le quartz est abondant en granules xénomorphes.

TABLEAU I.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
SiO_2	63,50	62,43	72,50	56,25	47,90	51,35
Al_2O_3	15,70	21,65	13,85	18,85	6,50	12,50
Fe_2O_3	5,20	2,10	0,90	6,20	4,15	5,00
FeO	1,10	0,20	0,55	3,20	6,70	6,10
MnO	0,21	0,08	0,04	0,26	0,38	0,33
MgO	2,45	0,85	0,75	4,00	19,85	12,40
CaO	5,25	5,80	2,45	5,10	9,40	8,50
Na_2O	2,50	3,95	2,30	0,60	0,70	0,50
K_2O	2,10	1,50	5,30	3,20	1,70	0,70
TiO_2	0,60	0,25	0,15	0,75	0,30	0,40
P_2O_5	0,20	0,10	0,15	0,10	0,08	0,12
H_2O (100°)	0,11	0,15	0,16	0,10	0,30	0,15
H_2O (const.)	0,60	1,35	0,50	2,00	1,65	1,60
CO_2	Traces	-	Traces	Traces	Traces	Traces
	99,52	100,41	99,60	100,61	99,61	99,65
Q	26,60	20,00	33,00	22,93	-	8,76
Or	12,24	8,89	31,14	18,90	10,00	3,88
Ab	20,90	33,50	19,39	5,24	5,78	4,20
An	25,30	28,80	11,39	25,30	9,73	29,75
Cor	0,10	2,90	0,82	4,39	-	-
Ap	0,34	-	0,34	0,17	0,15	0,20
Il	1,22	0,45	0,30	1,37	0,61	0,76
Mt	1,63	-	1,39	9,06	6,04	7,20
Hé	4,00	2,10	-	-	-	-
Di. $\bar{Si}O_3Mg$	-	-	-	-	11,70	3,80
Di. SiO_3Fe	-	-	-	-	2,12	0,92
Di. SiO_3Ca	-	-	-	-	15,40	5,22
Hy. $\bar{\bar{Si}}O_3Mg$	6,10	2,10	1,90	10,00	12,60	27,29
Hy. SiO_3Mg	-	-	-	-	2,24	6,07
Ol. $\bar{\bar{Si}}O_4Mg$	-	-	-	-	17,60	-
Ol. SiO_4Fe	-	-	-	-	3,40	-

	Paramètres.	An. %.	Or./Pl.	B.	
(1)	(I) II, 4, 3 (4), (3) 4	45	0,265	13,29	Granodiorite
(2)	I, 4′, 3′, 4′	45	0,142	4,65	Granodiorite
(3)	I, (3) 4, 2, (2) 3	37	1,01	3,93	Granite monzonitique = charnockite
(4)	II, ′4, ′4, 2	83	0,62	20,63	Tonalite (diorite micacée quartzique
(5)	IV, 5, 3, (2) 3 [1 (2), 2′, ′2, ′2]	62	0,65	71,71	Hornblendite = ankaramite
(6)	III, 4, 5, 3 [(1) 2, 1, 1 (2), 2]	88	0,114	52,28	Norite quartzique

Les analyses corroborent ces diagnoses, mais soulignent des particularités tout à fait remarquables : les paramètres, pour l'une comme pour l'autre tombent dans des cases « vides » de la classification de Lacroix :

La hornblendite montre des paramètres barylitiques qui sont ceux des ankaramites, ce qui paraît très vraisemblable. Mais les paramètres *r* et *s* sont différents, nettement plus faibles que dans ces roches habituellement sodiques et riches en chaux feldspathisable : la pauvreté en alumine et en soude font que ces paramètres arrivent à être sans grande signification. La potasse domine la soude, autre caractère exceptionnel qu'on peut expliquer par un possible léger apport ultérieur, ou simplement par le fait qu'à ces basses teneurs cette dominance est sans interprétation réelle valable.

Originellement il devait donc s'agir d'une ankaramite. Mais là encore apparaît le caractère hypersthénique originel probable de cet ensemble de roches de Terre Adélie.

Ce caractère est encore plus marqué dans le deuxième échantillon dont les paramètres sont proches de ceux d'une norite quartzite de type magnésien, mais là encore le paramètre *s* est aberrant (3 au lieu de 4) : la faible teneur en alcalins permet de ne pas attacher trop d'importance à ce fait.

L'ensemble de ces analyses, faites à partir des termes extrêmes des roches examinées, montre une tendance charnockitique incontestable : soit que l'hypersthène soit figuré effectivement, soit qu'on puisse soupçonner son existence antérieure, sans omettre la présence constante de fer titané. Les minéraux hydroxylés, soulignés dans les analyses par une proportion d'eau de constitution parfois importante (jusqu'à 2 %) sont une paragenèse secondaire sur des roches antérieurement charnockitiques, paragenèse contemporaine de l'une ou de l'autre des phases de granitisation, mais plutôt de la première. Cette tendance est marquée dans les roches acides comme dans les basiques, et les charnockites ont été oblitérés par le métamorphisme ultérieur, sans doute moins profond : les granitisations se sont comportées à certains égards comme un rétrométamorphisme des séries antérieures.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3087.

(*Laboratoire de Géologie S. P. C. N., Paris* et *Expéditions polaires françaises.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur les pegmatites sodo-lithiques de la Guyane française.* Note (*) de MM. **Boris Choubert** et **André Sandrea**, présentée par M. Jean Wyart.

Des formations filoniennes pegmatitiques ont été fréquemment signalées en Guyane française; la plupart ont été observées à la limite de la zone littorale, entre les fleuves Sinnamary, (Petit Saut) et Maroni (Crique Serpent, Sparouïne).

Dans tout ce secteur les granites appartiennent à deux âges : granites caraïbes, plus anciens et granites galibis, dernière venue du Précambrien guyanais. Ce dernier est constitué par des schistes argileux à séricite de l'Orapu, transformés au contact des granites en micaschistes à staurotide, grenat et sillimanite.

Chacune des venues possède sans nul doute, ses propres pegmatites. On observe en effet de nombreux filons qui se recoupent.

Il est toutefois difficile de déterminer l'âge relatif de ces roches dans chaque cas particulier. Nous avons tenté, dès 1949 [1], d'en faire une classification sommaire selon Fersman.

Sur le terrain on peut les diviser en deux grandes catégories :

a. les pegmatites graphiques à biotite; *b.* les pegmatites à muscovite, riches en minéraux divers, en particulier en tourmaline noire et béryl. A cette dernière catégorie se rattachent des pegmatites complexes, zonées, montrant des paragenèses variées, dont la phase lithique. Ces roches donnent naissance à des alluvions riches en columbo-tantalite, fréquemment associée à la gahnite sans qu'on puisse être certain de l'origine pegmatitique de celle-ci.

Depuis 1945 les travaux de divers organismes ont donné suite à la découverte de plusieurs gisements de spodumène, amblygonite et lépidolite. (I. F. A. T., C. E. A., B .R. G. M.).

A la suite de ces découvertes nous avons fait analyser un certain nombre d'échantillons de granites caraïbes et galibis, alcalins, monzonitiques et akéritiques, provenant de différentes régions de la Guyane française [collection de la Carte géologique de la Guyane française [2]].

Tous renferment de petites teneurs en Li_2O : les moyennes vont de 0,15 à 0,25 % Li_2O.

Nous donnons ici les premiers résultats de l'examen minéralogique de l'ensemble des échantillons récoltés dans les pegmatites explorées; une étude détaillée suivra ultérieurement.

a. Haute Sparouïne : pegmatites associées aux granites caraïbes :

1° Columbo-tantalite, de densité 6,15 ($Nb \gg Ta$), en cristaux pouvant dépasser 5×3 cm.

2° Amblygonite : Elle se présente en masses blanchâtres, assez homogènes, traversées par de rares filonnets de wavellite disposée en veinules fibroradiées incolores :

$$ng = 1,555 \pm 0,003 ; \quad np = 1,540 \pm 0,003 ; \quad 2\widehat{V} = 70° (+).$$

3° La lépidolite de la Haute Sparouine se présente en blocs massifs constitués par de petits cristaux agglomérés, de 1-2 mm de diamètre ($ng - np = 0,040$); ces agglomérés très compacts renferment des cristaux minuscules (60 à 90 μ) de topaze ainsi que des baguettes de béryl. Enfin certains échantillons de lépidolite montrent de nombreux grains d'un niobo-tantalate isotrope à indice élevé, que nous rattachons à la microlite décrite plus loin.

4° Le spodummène. En amas importants de baguettes aciculaires accolées parallèlement; les masses de spodumène rencontrées laissent présumer des concentrations importantes (H. Cruys, B.R.G.M.) :

$$ng = 1,680 \pm 0,003 ; \quad np = 1,556 \pm 0,003 ; \quad 2\widehat{V} = 60° (+).$$

5° Pour finir, des filonnets de quartz à molybdénite ont été repérés, prenant naissance à partir de la bordure granitique au voisinage du contact de bancs d'amphibolites (feuille Isnard).

Si les minéraux des pegmatites de la haute Sparouine apparaissent comme relevant d'une paragenèse lithique assez nette, le cas semble un peu différent pour les minéralisations de la basse Mana où les formations montrent la cohabitation de tourmalines noires et béryls verdâtres, caractéristique des pegmatites sodopotassiques, et des tourmalines vertes et séquences minérales typiques d'une paragenèse lithique.

b. Pegmatites de la Basse Mana. — 1° Tourmaline noire : (criques Valentin et OA); elle montre peu de zonalité, rarement des centres bleu verdâtre, et doit être rattachée au groupe des dravites $ng = 1,643$; $np = 1,623 \pm 0,003$. (La tourmaline verte, provenant aussi de la crique OA, est très nettement lithique ($ng = 1,643$; $np = 1,622 \pm 0,003$).

2° En amont de la crique OA, rive gauche du fleuve, au contact des gneiss à biotite et muscovite, ont été recueillis des échantillons de pegmatite à microcline, mangan-apatite d'un bleu foncé et muscovite lithique ($ng - np = 0,042$, $2\widehat{V} = 38°$).

3° La bismuthite : en cristaux rarement conservés, jaune, pulvérulente, elle a donné un diagramme de rayons X correspondant au carbonate intact, sans mélange d'oxydes de bismuth, hydratés ou non; l'analyse chimique confirme ces données.

Bi_2O_3	89,20	$H_2O \pm$	0,25
CO_2	8,10	$H_2O -$	0,50
Fe_2O_3	0,07	Insoluble	1,25
CaO, MgO	Traces	TOTAL	99,37

(Analyse C.N.R.S., Patureau.)

4° La lépidolite : Deux types de lépidolite ont été recueillis à OA : une lépidolite à grain très fin (0,1 mm de diamètre), en masses compactes de couleur blanche; les caractères sont intermédiaires entre ceux de la lépidolite et ceux de la muscovite lithique (MnO_2 abs.):

$$ng = 1,600 \pm 0,003; \quad np = 1,558 \pm 0,003; \quad \widehat{2V} = 43^\circ.$$

5° Des agglomérations d'une lépidolite au grain plus important (0,5-1 mm de diamètre) de couleur lilas, riche en Li_2O (3,65 %) et MnO_2 (1,50 %) :

$$ng = 1,608 \pm 0,003; \quad np = 1,563 \pm 0,003; \quad \widehat{2V} = 45^\circ.$$

6° Dans les amas de cette dernière lépidolite (crique OA), a été repéré un minéral particulier constituant jusqu'à 10 % du volume de la masse micacée; $n \geqq 2,1$ de couleur jaune brunâtre, isotrope, montrant de nombreuses cassures ainsi que des couronnes marginales d'altération, d'indice 1,9-2,00. Le minéral réunit les caractères de la microlite : un diagramme Debye et Scherrer a donné une maille cubique de 10,50 Å; un examen à la microsonde de Castaing (B.R.G.M.) a donné une composition qualitative à base de Ta $\gg$ Nb, (Ce, Ba). Il s'agit donc bien d'une microlite partiellement métamicte; l'association avec la lépidolite, sans être classique, est néanmoins connue (Ambazac, Haute Vienne).

7° Oxydes Fe et Ti : Dans les zones quartzeuses des filons de la crique OA, a été rencontré un minéral métallique dont l'analyse chimique globale a donné TiO_2, 20 % et Fe_2O_3, 80 %. Cette composition est la résultante du complexe microscopique suivant : les rubans alternés d'hématite et de magnétite renferment de minces baguettes d'ilménite; cette dernière est présente aussi sous forme d'essaims de gouttellettes distribués indifférémment dans les deux oxydes de fer. Enfin, prenant naissance dans les baguettes d'ilménite et plantées normalement au plus grand développement des cristaux, de fines aiguilles de rutile de 30 à 60 μ de longueur sont visibles en immersion.

Dans cet inventaire minéralogique des pegmatites lithiques de la Guyane française, il faut souligner leur caractère hybride, à la fois potassique et sodolithique.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) B. Choubert, *Géologie et Pétrographie de la Guyane française*, O.R.S.O.M., Paris, 1949.

(2) B. Choubert, *Les granites précambriens des Guyanes et leur origine probable* [*Mém. Carte géol. Fr.* (*Dép. de la Guyane*), Paris, 1960].

(*Service de la Carte géologique de la Guyane*
et *Laboratoire de Minéralogie du Muséum*.)

GÉOLOGIE. — *Genèse des bauxites caraïbes.* Note (*) de MM. **Verner A. Zans, Rémy C. Lemoine** et **Édouard Roch**, transmise par M. Charles Jacob.

L'*allochtonie des bauxites* à murs carbonatés, mieux nommées *bauxites de karst* [1], est encore contestée aux îles Caraïbes dont l'étude fournit cependant des arguments en faveur de cette hypothèse.

Comme celles du domaine méditerranéen, les bauxites de la Jamaïque et d'Hispaniola reposent sur des calcaires karstifiés très purs (99,7 % de carbonate de calcium) d'âge éocène supérieur à miocène inférieur. Fidèles aux idées proposées par Jacques de Lapparent [2] pour les gisements français, certains auteurs [3] ont estimé que le matériau originel de ces bauxites dériverait des impuretés argileuses contenues dans les calcaires et abandonnées sur place après dissolution d'importants volumes de ces roches. Ces géologues n'ont pas été arrêtés par la disproportion flagrante constatée entre les très faibles teneurs en minéraux alumineux des murs et les volumes considérables de minerai. D'autres auteurs [4] ont cherché la source de l'alumine dans les produits de décomposition de cendres volcaniques récentes dont cependant nulle trace notable n'a été jusqu'ici décelée.

Pour nous, un lien génétique unit les bauxites de karst aux roches ignées, tufs pyroclastiques et conglomérats à éléments andésitiques ou basaltiques qui apparaissent largement aux boutonnières anticlinales [1].

1. *Le transport* du matériau bauxitique, d'abord, est prouvé par la stratification observée : à Comfort (Jamaïque) où des bauxites jaunes sont séparées de bauxites rouges par un niveau de bauxites tigrées; à la carrière d'El Pon (Cabo Rojo, République Dominicaine), où le litage est parfaitement net. L'existence de fragments crustaux anguleux ainsi que celle d'horizons phosphatés à Mandeville (Jamaïque) nous semble s'accorder avec le transport.

2. *L'indépendance* des bauxites vis-à-vis de leurs murs est suggérée : *a.* par le fait que ces derniers sont riches en grosses coquilles toutes dégagées, gisant à quelques centimètres du minerai dans la masse duquel cependant on ne les trouve jamais, même à l'état d'empreintes; *b.* par l'existence assez fréquente, entre murs et bauxites, d'une poudre, un *mondmilch* selon toute vraisemblance, faite uniquement de carbonate de calcium chimiquement pur : le contact entre celle-ci, qui est d'un blanc immaculé, et les terres franchement rouges sus-jacentes est franc. S'il s'était agi d'une étape dans la dissolution du calcaire, on se serait attendu à ce que ce soit la poudre, matériau éminemment meuble, qui ait disparu et qu'à sa place, soit demeurée l'argile résiduelle.

3. *La filiation* entre les roches ignées et les bauxites se constate et son mécanisme est ainsi reconstitué.

Sous le climat tropical humide des Caraïbes, les roches plutoniques, tufs et conglomérats à éléments éruptifs, sont d'abord désagrégés en arènes, par la suite altérées en argile sableuse jaune. Celle-ci est alors entraînée par les eaux courantes partiellement en mer, partiellement aussi dans les dolines et les poljés du territoire, le plus souvent entre les côtes de 0 à 200 m. Mais on constate qu'entre 200 et 400 m, les dépressions du plateau karstique sont occupées par une argile rouge, marbrée de vert, déjà latéritisée; enfin, qu'au-dessus de 400 m, celle-ci cède la place aux bauxites.

La relation entre l'altitude et le degré d'évolution de ces différentes terres est évidente : elles ont été plus ou moins latéritisées en fonction du temps et du climat dont on estime qu'il est demeuré comparable à l'actuel depuis le Miocène inférieur, en fonction aussi des positions successives occupées par le niveau hydrostatique au fur et à mesure que s'élevait le territoire; ainsi s'effectuait un drainage facile, favorable à l'élimination de la silice. Ajoutons que, dans les grottes et les canaux naturels dont est creusée la masse des calcaires, les spéléologues découvrent des cailloux et des sables, produits de la décantation de l'argile grossière élaborée aux dépens des roches ignées.

Les bauxites caraïbes sont donc filles des roches alumino-silicatées, mais nullement parentes des calcaires sur quoi elles ont été stockées après transport. Du reste, on n'a jamais prouvé la genèse de latérites de quelque importance aux dépens de calcaires purs.

La liaison qu'on vient de décrire à la Jamaïque apparaît mieux que partout ailleurs dans le Monde, car nulle orogénie récente, nulle érosion importante n'en ont détruit le mécanisme dont la reconstitution est, au contraire, difficile lorsqu'il s'agit de bauxites anciennes : celles du Midi de la France par exemple.

Outre les bauxites de karst, on connaît en Arkansas, en Guyanne, en Guinée, en Malaisie, en Australie, d'immenses gisements de bauxites d'un second type, dites *latérites bauxitiques* qui reposent sur des roches telles que les granites, les syénites et les basaltes. Nul doute qu'elles ne procèdent de leurs murs. On se serait alors attendu à trouver des latérites bauxitiques à la Jamaïque et à Hispaniola à la surface des vastes affleurements des boutonnières. Il n'a cependant été signalé jusqu'ici que des latérites banales dont le degré d'évolution n'a du reste pas été précisé. Alors, la stricte localisation des bauxites sur les calcaires semble paradoxale; elle ne l'est cependant qu'en apparence. Il faut se souvenir en effet que le relief de la Jamaïque est d'une extrême jeunesse puisque le plus haut sommet, dans les Blue Mountains, atteint 2 460 m, à 15 km seulement de la mer. Il s'ensuit que l'érosion est très vive; le manteau d'altération des roches plutoniques et volcaniques est ainsi déblayé à une vitesse comparable à celle avec laquelle il se forme et c'est pourquoi l'évolution latéritique n'a pas eu le temps d'atteindre le stade bauxitique.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) V. A. ZANS, *Geonotes*, 1, n° 5, 1st January 1959, p. 123-132, Kingston.

(2) J. DE LAPPARENT, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1930.

(3) H. R. HOSE, *Report of the XXIst Session, Intern. Geol. Congress*, Copenhagen, Part. XVI, p. 235-247.

(4) S. S. GOLDICH et H. R. BERQUIST, *U. S. Depart. of Inter., Geol. Surv.*, Bull. 53 c, 1947, p. 53-84; *Id.*, 945 c, 1948, p. 63-109.

GÉOLOGIE. — *Ages absolus par la méthode au strontium des granites de Sintra et de Castro Daire au Portugal.* Note (*) de MM. **Michel Bonhomme, Francisco Mendès** et **Yves Vialette**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Deux échantillons de granite, provenant du Portugal, ont été datés par la méthode au strontium appliquée aux biotites. Les résultats des mesures donnent pour le granite ante-oligocène de Sintra (aux environs de Lisbonne) 85 ± 8 millions d'années, et, pour le granite stéphanien de Castro Daire (province de Beira-Alta, district de Vizeu) 282 ± 7 millions d'années.

A une vingtaine de kilomètres à l'Ouest - Nord-Ouest de Lisbonne se dresse la « Serra de Sintra », batholite granito-syénitique de 10 km de long sur 5 de large, étudié récemment par Torre de Assunçao et Brack-Lamy ([1]).

Le cœur du massif est constitué par des syénites et microsyénites entourées de gabbros et de granite. Le granite constitue la plus grande partie du massif. C'est un granite calcoalcalin à biotite seule, à grain moyen, à texture micropegmatitique, présentant une certaine homogénéité confirmée par l'étude microscopique et chimique.

La partie nord du Portugal est occupée par une importante masse granitique, dans laquelle on distingue un petit massif : le granite de Castro Daire. Son étude a été effectuée par Carlos Teixeira ([2]). C'est un granite porphyroïde monzonitique, à biotite et muscovite, la biotite étant prédominante.

Un échantillon de biotite de chaque granite a été mesuré. Les résultats sont les suivants :

Origine.	Attaque n°	Rb total.	^{87}Sr radiogénique.	^{87}Sr radiogénique (%).	Ages.
Granite de Sintra (B. 268)	1	783	0,294	46	85 ± 8 M. A.
		788	0,244	42	
	2	815	0,230	39	
		799	0,280	44	
	3	785	0,324	47	
		798	0,314	47	
Granite de Castro Daire (B. 267).	1	1,573	1,782	85	282 ± 7 M. A.
		1,544	1,836	85	
	2	1,584	1,768	84	
		1,553	1,824	84	
	3	1,538	1,907	83	
		1,631	1,924	83	

Les teneurs sont exprimées en microgrammes au gramme de biotite. Les âges sont en millions d'années. La colonne 5 indique le pourcentage du strontium 87 radiogénique dans le strontium 87 total. Les constantes utilisées dans les calculs sont :

$^{87}Rb = 0,2785$ pour un atome de rubidium normal;

$^{87}Sr = 0,0702$ pour un atome de strontium normal;

$\lambda^{87}Rb = 1,47.10^{-11}$ an^{-1} (Flynn et Glendenin) (3).

La méthode opératoire et le calcul de l'erreur ont été effectués suivant les principes indiqués par M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques, Y. Vialette (4).

Le granite de Sintra est intrusif dans les calcaires du Jurassique supérieur (Lusitanien), qu'il métamorphise légèrement par contact. Au Nord, le granite est recouvert par des conglomérats attribués à l'Oligocène. Cependant Choffat (5) constate que le Jurassique supérieur et le Crétacé jusqu'au Turonien succèdent avec une grande régularité aux strates contenant les filons, et il pense que l'intrusion pourrait bien dater de la fin du Crétacé. La Géologie indique donc que l'âge absolu de ce granite est compris, dans l'échelle des temps géologiques de A. Holmes (6), entre 135 M. A., limite Jurassique-Crétacé, et 40 M. A. limite Éocène-Oligocène, et qu'il est probablement antérieur à la limite Crétacé Éocène : 70 M. A. Le résultat obtenu 85 ± 8 M. A. vient confirmer l'hypothèse d'une mise en place du massif de Sintra au Crétacé supérieur.

Le granite de Castro Daire est intrusif dans le Stéphanien, qu'il métamorphise par contact. Les sédiments autuniens du bassin de Buçaco contiennent des galets de granite. L'âge stéphanien de ce massif semble donc bien établi. La limite Carbonifère-Permien dans l'échelle des temps géologiques de A. Holmes est de 270 ± 5 M. A. La base du Stéphanien supérieur est, d'après la Note déjà citée (4), à 288 ± 8 M. A. D'après l'âge au strontium, le granite de Castro Daire est d'âge stéphanien supérieur.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) C. F. Torre de Assunçao et J. Brak-Lamy, *Bull. Soc. géol. Portugal*, 10, 1952, p. 23-57.

(2) C. Teixeira, *Bull. Soc. géol. Portugal*, 13, 1959, p. 229-255.

(3) K. F. Flynn et L. E. Glendenin, *Phys. Rev.*, 116, n° 3, 1959, p. 744-748.

(4) M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

(5) P. Choffat, *Com. da Comissao dos Trabalhos Geologicos de Portugal*, Lisboa, 1883-1887, p. 155-157.

(6) A. Holmes, *Trans. Edim. Geol. Soc.*, 17, 1960, p. 3 et 204.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand* et *Junta de Investigaçaoes do Ultramar, Lisboa, Portugal.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la genèse de certains gîtes sédimentaires de fer.* Note (*) de M. **Henri Erhart**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une Note précédente, nous avons exposé les grandes lignes d'un raisonnement qui nous paraît susceptible d'expliquer l'origine et le mode de genèse de certains gîtes miniers sédimentaires ([1]). Dans les lignes qui suivent nous apportons une application de ce raisonnement à la genèse de certains gîtes sédimentaires de fer.

Un exemple particulièrement instructif à ce sujet est fourni par les mines de fer de Salzgitter, dans le Nord-Ouest de l'Allemagne Fédérale, sur lesquels les travaux des géologues allemands ont accumulé des données stratigraphiques, paléontologiques, pétrographiques, minéralogiques et tectoniques, d'une richesse exceptionnelle. Ces travaux ont été excellemment résumés par H. Kolbe ([2]), ([3]), en compagnie duquel j'ai pu visiter une grande partie des exploitations actuelles.

On sait que la moitié environ de la production de l'Allemagne occidentale en minerais de fer provient des gisements situés sur la bordure nord des monts du Harz. Dans cette région, trois étages géologiques principaux du Jurassique et du Crétacé renferment des minerais : le Lias (Hettangien-Charmouthien) près de Harzburg et Echte; le Korallenoolith (Oxfordien-Rauracien) près de Harlingerode et dans la région de Hallendorf à Gifthorn; le Néocomien (Valanginien-Hauterivien) près de Salzgitter; le Santonien, près de Lengede-Barbecke et près de Bülten-Peine. Plusieurs types de minerais existent dans ces diverses formations, dont deux types principaux : le type oolithique et le type détritique. Ce dernier peut être plus ou moins grossier (Trümmererz), voire conglomératique. D'autres types de matériaux existent, tels que des pisolithes, des concrétions de toute taille, souvent creuses à l'intérieur, des petits amas allongés de minerais riches en phosphore (Coprolithe ?), etc.

Pour arriver à une interprétation génétique correcte de ces différents matériaux, il me semble indispensable d'inclure dans les considérations paléogéographiques habituelles, le concept de la Bio-Rhexistasie, c'est-à-dire de penser aux végétations et aux sols qui se sont succédé sur le continent, ainsi qu'aux déformations de la topographie qui ont chaque fois modifié les lignes de rivage et créé des conditions écologiques nouvelles. On est ainsi amené à concevoir deux périodes principales ayant conduit à des concentrations ferrugineuses distinctes :

1. *Une période biostasique.* — Dans cette période se forment deux sortes de matériaux ferrugineux. Les premiers sont les oolithes ferrugineuses qui se constituent, en milieu marin, aux dépens de solutions colloïdales d'hydroxydes de fer, venues des plaines marécageuses acides toujours inondées. Le fer fait ici partie de la *phase migratrice* de la pédogenèse.

Dans la même période, une autre sorte de matériaux ferrugineux se concentre dans les parties légèrement exondées des terres, dans lesquelles il existe une nappe phréatique pas très éloignée de la surface. Ce sont les pisolithes et des concrétions ferrugineuses de taille plus ou moins grande qui se forment à la pointe des racines absorbantes des arbres, ou encore le « Raseneisenstein » qui est un dépôt ferrugineux compact de la nappe phréatique, comparable à l'alios.

2. *Une période rhexistasique.* — Cette période survient nécessairement, lorsque de faibles mouvements tectoniques exhaussent le sol continental ou creusent le fond de la zone paralique marine. Une légère régression marine découvrira de grands espaces de sols, fera disparaître la végétation d'hygrophytes, et livrera à l'érosion les matériaux ferrugineux préconcentrés par voie pédogénétique. C'est apparemment à ce phénomène que nous devons la superposition qu'on trouve parfois de minerais de fer à des couches riches en bois fossiles.

La transgression qui suivra, inaugurera une nouvelle période biostasique possible, pour des raisons inverses à celles qui ont conduit à la régression. C'est apparemment au début de cette période que correspondent certains conglomérats résultant du démantellement du Raseneisenstein. Puis quand l'équilibre sera atteint, nous pouvons avoir une reprise du phénomène de l'oolithisation ferrugineuse, suivant le schéma indiqué plus haut.

Il serait nécessaire ici de développer des considérations nouvelles et des observations détaillées, relatives au processus qui conduit à la formation des oolithes, car il me paraît évident que le grand phénomène géologique de l'oolithisation n'a pu être expliqué d'une façon satisfaisante jusqu'à présent. Ne pouvant approfondir ce problème dans la présente Note, je tiens à indiquer seulement que, si j'accepte la théorie d'après laquelle la genèse des oolithes à noyau minéral détritique ou à noyau représenté par un micro-organisme marin peut s'expliquer par des phénomènes physicochimiques qui s'accomplissent au cours des stades successifs d'immersion et d'assèchement des plaines côtières, les oolithes qui ne présentent pas un tel noyau, peuvent avoir une toute autre origine. Il est possible qu'en certains cas elles représentent des organes de reproduction que la végétation aquatique a libérés en nombre immense et qui ont été immédiatement fossilisés et épigénisés par des solutions ferrugineuses. A côté des oolithes, représentant les organes de reproduction minuscules épigénisés, il existe dans les gisements de fer crétacés des graines minéralisées pouvant atteindre la grosseur d'un poing et plus. Celles-ci n'ont rien à voir avec les concrétions pédogénétiques de taille diverse, que j'appelle des rhizolithes. Suivant les cas, la forme de ces rhizolithes va de la taille d'un pisolithe à celle des concrétions qu'on désigne généralement sous le nom de « poupées », lorsqu'elles n'ont pas été roulées et arrondies.

Quelles que soient les idées qu'on puisse avoir sur les causes qui ont engendré les variations de forme qu'accusent les matériaux des gîtes de fer sédimentaires, si l'on admet que la production et la concentration des hydroxydes de fer soient liées à des cycles de végétation et à des oscillations répétées de mouvements tectoniques de faible amplitude et de caractère purement local ou régional, ceci explique pourquoi nous voyons les minerais de fer sédimentaires se produire, suivant les régions, dans une multitude d'étages géologiques. Pour la période mésozoïque, par exemple, les minerais de fer s'étendent du Crétacé supérieur au Crétacé inférieur dans la région de Salzgitter. En Suisse, ils sont d'âge jurassique supérieur au Gonzen et jurassique moyen à Herznach. Appartient également au Jurassique moyen le gisement du Kahlenberg en Allemagne (Duché de Bade). Les très grands gisements de fer oolithiques de France sont du Jurassique inférieur (Aalénien) et leurs équivalents de moindre importance se retrouvent en Allemagne, Luxembourg, Belgique. Pour ce qui concerne les minerais de fer de Lorraine qui jouent un rôle particulièrement important dans la sidérurgie française, il me paraît évident qu'il n'est plus possible d'admettre que le fer résulte de la destruction d'importantes chaînes de montagnes, comme l'ont supposé L. Cayeux et d'autres auteurs après lui, ni de chercher dans les grès rouges triasiques la principale source de fer. C'est dans les terres émergées de très faible relief et dans les sols hydromorphes qui avaient pour roche mère les sédiments préaaléniens, comme les argiles rouges et vertes du Keuper, les argiles noires, bleues et vertes du Sinémurien et du Toarcien, toutes beaucoup plus riches en fer que les grès triasiques, que se trouve le point de départ de toute la genèse des minerais de fer. Or, cette histoire génétique ne peut être comprise sans considérer la végétation continentale et les phénomènes de la pédogenèse.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) H. Erhart, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2904.

(2) H. Kolbe, *Z. Deutsche Geol. Gesellschaft*, 109, 1957, p. 36-40.

(3) H. Kolbe, *Geogr. Rundschau*, 10, n° 3, 1958.

(*Laboratoire de Pédologie et de Géochimie de la Biosphère de l'École Pratique des Hautes Études, 11, place Adolphe-Chérioux, Paris, 15e.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Étude de la composition minéralogique de quelques argiles glaciaires.* Note (*) de MM. **Robert Lafond**, **André Rivière** et Mlle **Solange Vernhet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Composition minéralogique de quelques argiles glaciaires. Indépendance de celle-ci vis-à-vis de la réaction acide ou basique du milieu de sédimentation.

Les échantillons qui font l'objet de cette étude proviennent de trois sources différentes :

1° Argile présumée glaciaire des environs de Lourdes, communiquée par Mlle H. Alimen.

2° Deux argiles du lac de Venosc (Isère), recueillies et communiquées par P. Bellair.

3° Sédiments morainiques actuels, récoltés dans le massif du Mont Blanc et spécialement au glacier des Bossons par l'un de nous (R. L.).

Les analyses ont été effectuées sur des agrégats orientés, formés par sédimentation à partir d'argiles défloculées et dispersées, suivant les techniques habituelles du laboratoire. En vue d'éliminer au maximum le quartz, seule la fraction constituée par les particules de diamètre inférieur au micron a été retenue pour la constitution des agrégats. L'appareillage utilisé est un diffractomètre C. G. R.

Pour chacun des échantillons un premier diagramme a été exécuté sur agrégat brut. Pour lever les indéterminations possibles, trois autres diagrammes ont été faits :

1° après traitement de l'argile par le chlorure de calcium puis la glycérine;

2° après cuisson à 530°;

3° après attaque à l'acide chlorhydrique 2 N bouillant.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° L'argile (étudiée par S. V. et A. R.) provenant des environs de Lourdes est un sédiment de granulométrie hyperbolique, ce qui confirme son origine lacustre; son pH est voisin de 9. Elle est constituée par l'illite (dominante), de la chlorite (abondante) et des traces de kaolinite. Certaines réflexions indiquent, en outre, la présence de feldspaths. La présence de chlorite dans la préparation a été confirmée après attaque acide à la fois par la disparition de la raie 14 Å et par la disparition presque totale de la raie à 7,1 Å. L'intensité de la réflexion à 14 Å est, par ailleurs, sensiblement inchangée après cuisson à 530°.

2° Les échantillons (étudiés par S. V.) provenant du lac de Venosc présentent entre eux une identité absolue du point de vue minéralogique.

L'illite (dominante) est associée à une chlorite, avec peut-être des traces de kaolinite. Le pH de ces sédiments est acide : 5,20 et 5,70. Ils contiennent une petite quantité de sulfures, mais peu de matières humiques.

3° La fraction fine des sédiments morainiques du glacier des Bossons (étudiés par R. L.) présente des caractéristiques analogues. Dans les moraines, les minéraux argileux ne sont relativement abondants que dans les zones où s'amortit la vitesse des eaux de ruissellement. Le pH de ces sédiments varie entre 5,90 et 6,10; ces valeurs sont identiques à celles trouvées dans l'ensemble du massif du Mont Blanc.

L'illite est encore une fois franchement dominante. La chlorite, abondante, produit une réflexion particulièrement bien marquée à 14 Å. La kaolinite est absente ou en traces. Des feldspaths (surtout orthose), des pyroxènes et amphiboles sont associés aux minéraux argileux. Tous ces matériaux proviennent de la désagrégation de la protogine et des schistes cristallins du massif du Mont Blanc; la chloritisation est d'ailleurs déjà très avancée dans la roche en place ([1]). On peut remarquer également que la composition des argiles, des moraines et des sédiments des lacs glaciaires étudiés est extrêmement voisine de celle des « fines » du chantier du tunnel du Mont Blanc, étudiées par l'un d'entre nous (S. V.) pour le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. C'est d'ailleurs la chlorite qui est le constituant dominant de ces échantillons, l'illite (ou la séricite, indiscernable de l'illite aux rayons X) étant moins abondante. Il y a, en outre, un peu de quartz et d'albite. Le pH de ces « fines » est par contre très basique : 9,60.

Signalons enfin que des travaux antérieurs avaient permis à l'un d'entre nous (A. R.) de reconnaître de l'illite, à l'exclusion de la chlorite et de la kaolinite, dans une argile glaciaire d'Irlande communiquée autrefois par P. Comte.

Sauf le dernier, tous ces échantillons sont remarquables par la quasi-identité de leur composition minéralogique. Tous sont caractérisés par l'acuité des pics correspondant aux raies principales, fait qui implique une très bonne cristallinité des particules suggérant une origine détritique immédiate d'ailleurs évidente pour les matériaux alpins. La brièveté de leur histoire sédimentologique, les basses températures, la faiblesse des actions pédologiques qu'ils ont eu à subir paraissent expliquer suffisamment les caractères particuliers de nos échantillons, caractères qu'on doit s'attendre à retrouver compte tenu de la nature pétrographique des bassins d'alimentation glaciaires, pour la plupart des sédiments ayant une origine analogue et dont les conditions de gisement sont telles qu'ils ont échappé ultérieurement à toute évolution pédologique accentuée.

On remarquera une fois de plus la totale indépendance de la nature minéralogique des constituants argileux vis-à-vis du milieu de sédimen-

tation et de son pH. La présence de chlorite et l'absence de kaolinite aussi bien dans les argiles de Venosc de pH 5,20-5,70 que dans l'argile de Lourdes (pH 9) est significative à cet égard [2].

(*) Séance du 15 mai 1961.

[1] N. OULIANOFF, *Carte géologique au 1/20 000e du massif du Mont Blanc*, Notice de la feuille *Aiguille du Midi*, 1956.

[2] A. RIVIÈRE, *C. R. XIXe Congrès Géologique international*, Alger, C.I.P.E.A., 1952, fasc. XVIII, p. 177.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Faculté des Sciences, Centre d'Orsay.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Confirmation, par l'observation, du rôle négligeable de la marée terrestre dans la production des séismes.* Note (*) de M. **André Gougenheim**, présentée par M. Jean Coulomb.

La courbe de la marée terrestre a été tracée pour l'époque d'une vingtaine de séismes survenus dans des régions très diverses. La distribution des secousses par rapport aux phases de la marée correspond à une distribution au hasard, ce qui confirme l'absence de corrélation entre la marée terrestre et les phénomènes séismiques.

1. Divers auteurs ont pensé que les tensions variables provoquées dans la croûte terrestre par la déformation du Globe sous l'effet de la marée luni-solaire étaient susceptibles, par leur composition avec les forces qui sont à l'origine des séismes, d'influer sur le déclenchement des secousses.

Pour certains, la concordance de phase des actions de la Lune et du Soleil, à laquelle correspond pour les océans la marée de vive-eau, doit favoriser la production des séismes.

Plusieurs estiment cependant que, en raison de sa faiblesse relative, la déformation d'origine luni-solaire ne peut jouer aucun rôle dans le déclenchement d'un séisme, mais qu'elle est par contre suffisante pour intervenir dans le mécanisme des répliques.

Selon d'autres enfin, les tensions dues à la marée terrestre sont si minimes qu'il est absolument vain de les prendre en considération dans la production des phénomènes séismiques. Bien que diverses actions d'origine météorologique fassent naître dans la croûte terrestre des tensions d'une valeur nettement plus élevée, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre les séismes et certaines circonstances météorologiques; il doit donc en être de même *a fortiori* entre les séismes et les marées terrestres.

2. Cette dernière considération, qui tient compte de l'aspect quantitatif des phénomènes devrait par suite mettre fin à la controverse. Il nous a paru toutefois qu'elle n'acquerrait un caractère décisif qu'après avoir été confrontée à la réalité.

Nous avons fait choix à cet effet de 19 séismes relativement récents, très dispersés à la surface du Globe, survenus dans des régions continentales aussi bien que dans des zones insulaires ou maritimes et nous avons fait tracer, pour les époques de ces séismes et de leurs répliques, les courbes de la marée terrestre en fonction du temps, à l'aide de la machine à prédire les marées du Service Hydrographique en utilisant les 17 ondes principales de la décomposition harmonique du potentiel luni-solaire [1].

3. L'examen des courbes montre en premier lieu qu'aucun rapport n'apparaît entre l'amplitude de la marée terrestre et le déclenchement des secousses. Certains des séismes considérés et de leurs répliques ont eu lieu lorsque l'amplitude de la marée était faible ou insignifiante.

De même pour les secousses dont la magnitude ou la profondeur du foyer ont été déterminées, on n'aperçoit aucune corrélation avec l'amplitude ou la phase de la marée.

Un point plus délicat est la situation des secousses par rapport aux extrémums de la marée terrestre. Nous avons considéré séparément à ce point de vue les secousses prémonitoires, les séismes et les répliques et, dans les trois cas, on constate que la moitié ou un peu moins de la moitié de ces phénomènes se trouve au voisinage d'un extrémum. On pourrait estimer *a priori* qu'il y a là une indication en faveur d'une certaine corrélation. Nous allons voir qu'en réalité cette distribution correspond à peu près au hasard.

Si l'on admet en effet que la courbe de marée est sinusoïdale entre deux extrémums consécutifs, ce qui n'est pas éloigné de la réalité, la hauteur de la marée terrestre dépasse 71 % de l'amplitude pendant la moitié du temps. En délimitant le voisinage d'un extrémum par cette fraction de l'amplitude, cette situation est donc atteinte pendant la moitié du temps et l'on y trouverait exactement la moitié des secousses, si celles-ci étaient en nombre infini et réparties au hasard. Le fait de constater que la moitié environ des secousses observées sont voisines d'un extrémum de la marée terrestre n'implique donc aucune relation entre les deux phénomènes.

On peut pousser plus loin la démonstration sans qu'il soit même nécessaire de faire une hypothèse sur la forme de la courbe de marée. Désignons en effet par t, compté en valeur absolue, l'intervalle de temps séparant une secousse de l'extrémum le plus voisin, et par T l'intervalle de temps entre les deux extrémums encadrant la secousse. Le rapport t/T est au plus égal à 0,50 et sa valeur moyenne pour une infinité de secousses distribuées au hasard, est évidemment égale à 0,25. Or, en relevant les valeurs de ce rapport pour toutes les secousses enregistrées, nous avons trouvé les valeurs moyennes suivantes :

pour 15 prémonitoires : $\dfrac{3,50}{15} = 0,24;$

» 19 séismes : $\dfrac{5,15}{19} = 0,27;$

» 80 répliques : $\dfrac{19,10}{80} = 0,24.$

Ces valeurs sont très voisines de 0,25; elles confirment le fait que les secousses sont réparties au hasard par rapport à la marée terrestre.

Bien que le nombre de cas examinés soit relativement peu élevé, on peut conclure que l'observation confirme ce que la faiblesse des tensions d'origine luni-solaire conduisait à admettre, à savoir que le phénomène des marées terrestres ne joue aucun rôle dans la production des séismes.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) A. GOUGENHEIM, *Bulletin géodésique*, nº 20, 1er juin 1951.

(*Service Central Hydrographique, Paris.*)

AÉRONOMIE. — *L'émission de la raie rouge du ciel nocturne et les propriétés de la couche* F *de l'ionosphère.* Note (*) de M. **Daniel Barbier**, présentée par M. Jean Coulomb.

On sait depuis assez longtemps déjà que la disparition des électrons dans la couche F résulte du phénomène de la recombinaison dissociative qui doit entraîner une émission de photons (6 300 Å et accessoirement 5 577 Å de l'oxygène). Saint-Amand [1] d'après des observations effectuées en Californie a montré que l'intensité de la raie 6 300 Å du ciel nocturne est proportionnelle au contenu en électrons de l'ionosphère en dessous du maximum de densité électronique. J'ai vérifié [2] à l'Observatoire de Haute-Provence qu'il existe une corrélation très nette au début de la nuit entre l'intensité de la raie 6 300 Å, la hauteur virtuelle h' de la base de la couche F et sa fréquence critique f_0 et j'ai proposé une formule semi-empirique reliant ces grandeurs. Elle conduisait à un accord seulement statistique.

M. et Mme Delsemme [3] ont récemment montré que des observations simultanées à Lwiro (latitude 2° 35′ Sud) de la raie 6 300 Å et de l'ionosphère pouvaient être très bien reliées par ma formule et que l'accord était beaucoup plus étroit qu'aux latitudes moyennes.

J'ai obtenu récemment de Mlle Pillet les données ionosphériques résultant des observations effectuées à Tamanrasset (latitude 22°,8 Nord) pendant l'Année Géophysique et pendant la Coopération Géophysique Internationale et j'ai pu les comparer aux mesures photométriques effectuées à la même époque sur la raie 6 300 Å.

Beaucoup d'observations ionosphériques sont incomplètes en ce sens que la valeur de f_0 fait défaut soit par suite de l'insuffisance de la gamme de fréquences du sondeur, soit plus souvent encore à cause du phénomène de diffusion fréquent à cette latitude. Une première étude a été faite de l'ensemble des observations obtenues en première partie de la nuit de 19 h à 0 h T. U. inclusivement, période choisie parce que f_0 ne varie pas trop; on a ainsi trouvé un coefficient de corrélation de 0,855 entre h' et l'intensité Q de 6 300 Å (958 observations).

En utilisant 281 observations complètes, c'est-à-dire pour lesquelles Q, f_0 et h' sont simultanément connus, réparties sur les trois ans d'observation et toutes les parties de la nuit, on a obtenu une relation

$$Q = K f_0^2 \exp\left[-\frac{h' - 200}{H}\right] + C,$$

Q est exprimé en rayleighs, f_0 en mégacycles, h' en kilomètres. On a obtenu (valeurs provisoires en cours d'amélioration) :

$$K = 2{,}36, \qquad H = 45{,}3, \qquad C = 90.$$

La forme de cette relation ne diffère de celle que j'avais proposée initialement (²) que par la présence de la constante C qui exprime qu'une fraction en général assez faible de l'émission de la raie 6 300 Å ne provient pas de la recombinaison dissociative; l'introduction de cette constante est absolument nécessaire pour représenter Q en fin de nuit quand f_0 est petit et h' grand.

La relation précédente rend très bien compte des observations de la raie 6 300 Å à Tamanrasset non seulement d'une manière statistique mais aussi en ce qui concerne ses variations au cours de chaque nuit.

Cette relation permet aussi, à partir des observations de 14 stations ionosphériques africaines de rendre compte des deux arcs intertropicaux 6 300 Å découverts photométriquement (⁴) qui sont centrés sur les lignes où l'inclinaison magnétique est de $\pm$ 30°. Elle montre aussi que l'arc nord, conformément aux observations photométriques, disparaît pendant les mois d'été.

Les altitudes mesurées par triangulation sur les arcs 6 300 Å sont très voisines des altitudes h' de la base de la couche F mesurées au même moment.

Les anomalies de l'ionosphère dans la région intertropicale n'ont pas encore reçu d'explication indiscutable. Il est probable que les observations photométriques permettront une nouvelle approche de ce problème. En effet, elles permettent d'explorer la couche F dans un rayon de l'ordre de 800 km autour de l'observateur et de mettre en évidence des phénomènes particuliers qui échappent aux méthodes des ionosphéristes. Parmi ces phénomènes on a déjà signalé (⁵) : les sauts brusques en latitude de l'arc et ses variations accidentelles liées au temps local.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(¹) P. SAINT-AMAND, *Ann. Géophys.*, 11, 1955, p. 450.

(²) D. BARBIER, *Ann. Géophys.*, 15, 1959, p. 179.

(³) A. et D. DELSEMME, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 507.

(⁴) D. BARBIER, G. WEILL, J. DAGUILLON et J. MARSAN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 304 et D. BARBIER, G. WEILL et M. FAFIOTTE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3102.

(⁵) D. BARBIER et J. GLAUME, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 319.

(*Institut d'Astrophysique.*)

AÉRONOMIE. — *Explosion chimique provoquée dans la haute atmosphère.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Blamont**, **James Hiéblot** et **Édouard Selzer**, présentée par M. André Danjon.

Le 18 juin 1960, nous avons utilisé une fusée *Véronique*, tirée à Hammaguir (Algérie) à 20 h 05 T. U. (angle de dépression solaire, $\theta = 11^{\circ}$) pour faire exploser à l'altitude de 157 km une charge de 65 kg d'exogène tollite. Le but de l'expérience est l'étude des ondes de choc dans la haute atmosphère. Un nuage de sodium est émis à la montée de la fusée à partir de l'altitude de 143 km en vue de l'observation du phénomène pendant la seconde qui suit l'explosion. Parmi les données recueillies au sol qui feront l'objet de publications ultérieures, nous signalons les résultats suivants :

1. *Observations optiques.* — Un phénomène lumineux de couleur blanche à structure rayonnée, dû à l'onde de choc, est visible pendant 1 à 2 s couvrant une surface de quelques dizaines de degrés. Puis, on observe une boule verte d'un diamètre environ 4° entourée d'un anneau rouge d'une largeur de 0°,5. L'anneau rouge disparaît en 3 m, la boule verte en 13,5 m.

Quatre spectres ont été obtenus (*cf.* tableau) avec un spectrographe Cojan *f*/0,7. D'où l'interprétation du phénomène visible :

1° L'anneau rouge est dû à l'excitation thermique du doublet 6 300-6 363 de O [I] par l'onde de choc. Le temps de disparition correspond à la durée de vie du niveau (110 s).

2° Le sodium présent dans la fusée a été observé sur tous les spectres. La polarisation de sa raie de résonance a été mesurée et trouvée assez élevée (4 %), ce qui permet de penser que l'épaisseur optique du nuage était assez faible pour permettre une mesure de température.

3° La boule verte est due à la résonance optique de Al O provenant de débris de la fusée. La raie 5 577 Å de O [I] n'apparaît certainement pas. Le phénomène s'éteint lorsqu'il n'est plus éclairé par le Soleil.

4° Une composante non identifiée apparaît dans l'ultraviolet; elle a été aussi détectée par un photomètre à huit couleurs type Barbier.

La forme de la boule a été mesurée par triangulation. Elle évolue très vite :

L'explosion a lieu après la culmination de la fusée, 500 m en dessous de l'apogée. Cependant la boule monte pendant les 3 m où les mesures sont possibles jusqu'à 161 km avec une vitesse de 22 m/s. Après quelques secondes où elle présente un aspect irrégulier, elle prend une forme sphérique qui se dilate régulièrement pendant 2 m, puis la vitesse d'expansion devient différente dans les trois dimensions : 37,5 m/s, dilatation dans la direction Est-Ouest; 90 m/s, dilatation dans la direction verticale; mais dans la direction Nord-Sud la boule semble s'aplatir pendant quelques

minutes avec une vitesse de l'ordre de 40 m/s; elle prend une forme allongée dans la direction Est-Ouest.

Spectre du phénomène lumineux.

λ (Å)	Identification.	Intensité relative.	Observations.
6400...........	O I	2,5	Visible dans le 2e spectre seulement (temps de pose : 2 m)
5893...........	Na	10 (saturée)	Visible sur tous les spectres
5370-5400......	Al O ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$)	5	» »
5079-5123......	»	10	» »
4842-4860......	»	10	» »
4648-4670......	»	10	» »
4470-4490......	»	3	» »
4200-4250......	?	1,5	Visible dans le 2e spectre seulement
3600-3800......	?	1	Visible dans le 1er spectre seulement (temps de pose : 30 s)

2. *Observations acoustiques.* — Trois microbarographes étaient placés à Hammaguir, Beni-Abbès et Adrar. Seul l'équipement d'Hammaguir a enregistré un signal d'amplitude totale 0,2 barye pour le microbarographe très basse fréquence (0,15 c/s) et 0,1 barye pour le microbarographe basse fréquence (0,5 c/s). Le temps de montée du signal correspond à plusieurs périodes; la période propre de l'appareil était de 3 c/s. Ce signal d'une durée totale de 8 s est arrivé 8 m 40 s après l'explosion qui a eu lieu à 193 km en ligne droite des barographes. La propagation pendant les 20 premiers kilomètres est trop mal connue pour qu'il soit possible de calculer la vitesse moyenne de propagation du son et la trajectoire réelle de l'énergie sonore reçue.

3. *Observations magnétiques.* — Deux stations identiques étaient situées à Hammaguir et à Beni-Abbès (distance environ, 100 km). Elles comprenaient :

— un enregistrement type « barre fluxmètre » à trois composantes susceptibles de détecter toute impulsion magnétique d'amplitude supérieure à 1/200e de gamma;

— un enregistrement de courants telluriques sur deux lignes perpendiculaires de 100 m (sensibilité absolue limite d'environ 20 μV/km).

Les enregistrements couvrent une période de deux semaines en marche continue. Lors de l'explosion, les conditions magnétiques naturelles étaient favorables, ne montrant que des groupes d'oscillations discontinues de 2 s environ de période, d'amplitude inférieure à $10^{-2}\gamma$ nettement décelables et identifiables onde par onde en synchronisation aux deux stations. Aucun signal attribuable à l'explosion ne peut être relevé. Nous évaluons à une limite supérieure d'environ 1/200e de gamma tout effet magnétique éventuel de l'explosion.

(*) Séance du 8 mai 1961.

PALÉONTOLOGIE. — *Le remplacement des dents chez* Stenotosaurus *Capitosauridé triasique (Gour Laoud, Sahara).* Note (*) de Mlle **Jacqueline Coudron**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'étude de nombreux fragments de mâchoires d'un Capitosauridé triasique (*Stenotosaurus*) a permis de préciser les modalités du remplacement dentaire chez cet animal. Les remplacements successifs se faisaient, soit par alternance entre deux séries paire et impaire, comme chez la plupart des fossiles étudiés à cet égard par différents auteurs, soit, à l'intérieur, d'une série donnée, par « vagues successives » identiques à celles que l'on connaît chez les Reptiles. Enfin le rythme du remplacement subirait un ralentissement au cours de la vie individuelle, pour cesser complètement chez l'animal âgé.

Dans le matériel récolté par M. de Lapparent au Sahara se trouvaient de nombreux fragments de mâchoires supérieure et inférieure portant des dents de type labyrinthodonte. Elles ont pu être déterminées comme appartenant à un genre de Stégocéphales Capitosauridés : *Stenotosaurus*.

Autant que l'on puisse en juger d'après la taille, les échantillons appartiennent à des animaux d'âge très différent. D'autre part, l'érosion éolienne les a usés jusqu'au niveau de la surface des os de la mâchoire; or, selon Bystrow (1938) [1], l'âge des dents est donné par l'épaisseur des replis de dentine; en utilisant ce critère, il nous a donc été possible de distinguer des dents jeunes (DJ) à replis minces, des dents fonctionnelles (D) à replis épais, des dents prêtes à tomber (DV) à replis corrodés; celles-ci laissent, après la chute, des cupules C de remplacement.

A partir de ces données, nous avons pu tenter aussi bien l'analyse des dentures individuelles que la comparaison des différents échantillons; nous dégagerons ici les principales conclusions de cette étude.

La présence dans certaines cupules C de replis très minces de dentine sur les bords où restent des replis épais et corrodés, montre que de nouvelles dents se forment là où une dent est tombée. Par ailleurs j'ai pu montrer que les crocs, associés par deux, subissent chacun au moins trois remplacements successifs.

En ce qui concerne l'ordre du remplacement le long de la série dentaire, il faut distinguer plusieurs cas, suivant la partie de la mâchoire considérée. Sur les prémaxillaires et les parties antérieures des dentaires, les dents fonctionnelles alternent en général avec des cupules de remplacement C ou avec des dents âgées DV. Sur les parties moyennes et postérieures des maxillaires, les dents sont encore associées en deux séries paire et impaire; mais en outre, à l'intérieur de chaque série on peut distinguer des familles de dents, dans chacune desquelles les éléments sont d'âge décroissant vers l'arrière. Par conséquent, dans ce cas, le remplacement des dents se fait, dans une série, par « vagues successives » et plus ou moins étendues et se relayant de l'avant vers l'arrière. Dans tous les cas, l'alternance entre

deux séries permet à la mandibule de rester fonctionnelle sur toute sa longueur malgré la continuité du remplacement dentaire ([2]).

D'autre part, il semble qu'on puisse déceler une modification du rythme du remplacement dentaire au cours de la vie de l'animal. En effet, chez les individus de très petite taille, donc très jeunes, les dents sont toutes au stade D; elles évoluent donc synchroniquement.

Chez l'animal de grande taille, donc adulte, s'établit un décalage entre deux séries, dans lesquelles des dents évoluent rapidement, selon une alternance régulière ou selon des vagues successives; le remplacement devient alors actif.

Série (a)	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25	27	29
	D	DJ	DJ	C	C	C	DV	DV	D	D	C	C	C	C	C
	Famille α						Famille β								

avant Série (b)	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
	DV	DV	D	D	D	DJ	C	C	D	D	D	D	D	D	D
	Famille α'							Famille β'							

Exemple d'un groupement des familles de dents sur un maxillaire.

Enfin chez les animaux âgés, le remplacement cesse complètement, puisque les dents sont toutes, soit au stade D, soit au stade C.

Il aurait été intéressant de rechercher les familles de dents sur des mâchoires entières, ce qu'il a été impossible de faire ici. Quoi qu'il en soit, l'existence de deux séries de dents, paire et impaire, a été retrouvée dans de nombreux cas : soit, parmi les Amphibiens, chez *Eryops* [Sawin ([3])], chez certains Rachitomes primitifs : *Megalocephalus pachycephalus* [Piveteau ([4])], *Ichthyostega* [Piveteau ([4])], chez les Embolomères [Piveteau ([4])], enfin chez les Seymouriamorphes tels que *Kotlassia* (Bystrow). Romer signale le même phénomène chez les Reptiles où existent en outre, comme ici, des familles de dents. Chez le Reptile mammalien *Scalenodon*, Crompton a décelé une alternance entre des incisives jeunes et âgées. On pourrait alors interpréter le cas des Mammifères dans la même perspective : les dents de lait et les molaires représenteraient l'une des séries, les dents de l'adulte sauf les molaires, l'autre série. Il ne s'agirait donc, dans ce groupe, que d'un cas extrême de ralentissement, en relation avec un phénomène de néoténie.

(*) Séance du 15 mai 1961.
([1]) A. P. Bystrow, *Acta Zoologica*, 19, 1938, p. 387-425.
([2]) Quelques échantillons présentent trois séries.
([3]) H. Sawin, *Bull. Mus. Comp. Zool.*, 88, 1941, p. 407-463.
([4]) J. Piveteau, *Traité de Paléontologie*, 5, 1955, p. 59, 73 et 176.

(*Laboratoire de Paléontologie du Muséum National d'Histoire naturelle.*)

MYCOLOGIE. — *Étude de mutants apparus sur la colonie géante d'une race de levure isolée du vin.* Note (*) de M. **Jean Renaud**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des mutations sont observées dans des colonies géantes de divers *Saccharomyces*. Les mutants diffèrent des types primitifs par des particularités morphologiques. Par contre, leurs facultés de faire fermenter les sucres sont inchangées.

Les phénomènes de mutations dans les colonies géantes de levures ne sont connus que depuis une époque assez récente. À notre connaissance, le premier exemple a été signalé en 1937 par Winge et Laustsen ([1]).

Ces deux auteurs avaient remarqué, sur la colonie d'un *Saccharomyces ellipsoideus*, la présence de deux secteurs particuliers qu'ils ont considérés comme des secteurs mutants. D'autre part, dans une publication plus récente, consacrée à la ségrégation et la mutation chez les levures, Winge ([2]) a indiqué que les secteurs en question pouvaient apparaître chez des types de levures homozygotiques tout comme chez les types hétérozygotiques. Ce résultat permet d'écarter l'idée d'un changement par ségrégation et apporte une confirmation à la première opinion. A la suite de ces travaux, nous avons cherché à obtenir de semblables mutations sur 12 races de levures du genre *Saccharomyces*, récemment isolées de deux vins de la vallée de la Loire. Nous avons donc suivi l'évolution des colonies sur moût gélatiné pendant plus de six mois et nous avons remarqué que leur stabilité dépendait beaucoup de la race cultivée.

Dans 9 cas sur 12 des secteurs mutants sont apparus sur des colonies âgées de plus de deux mois, c'est-à-dire à un stade de développement assez avancé.

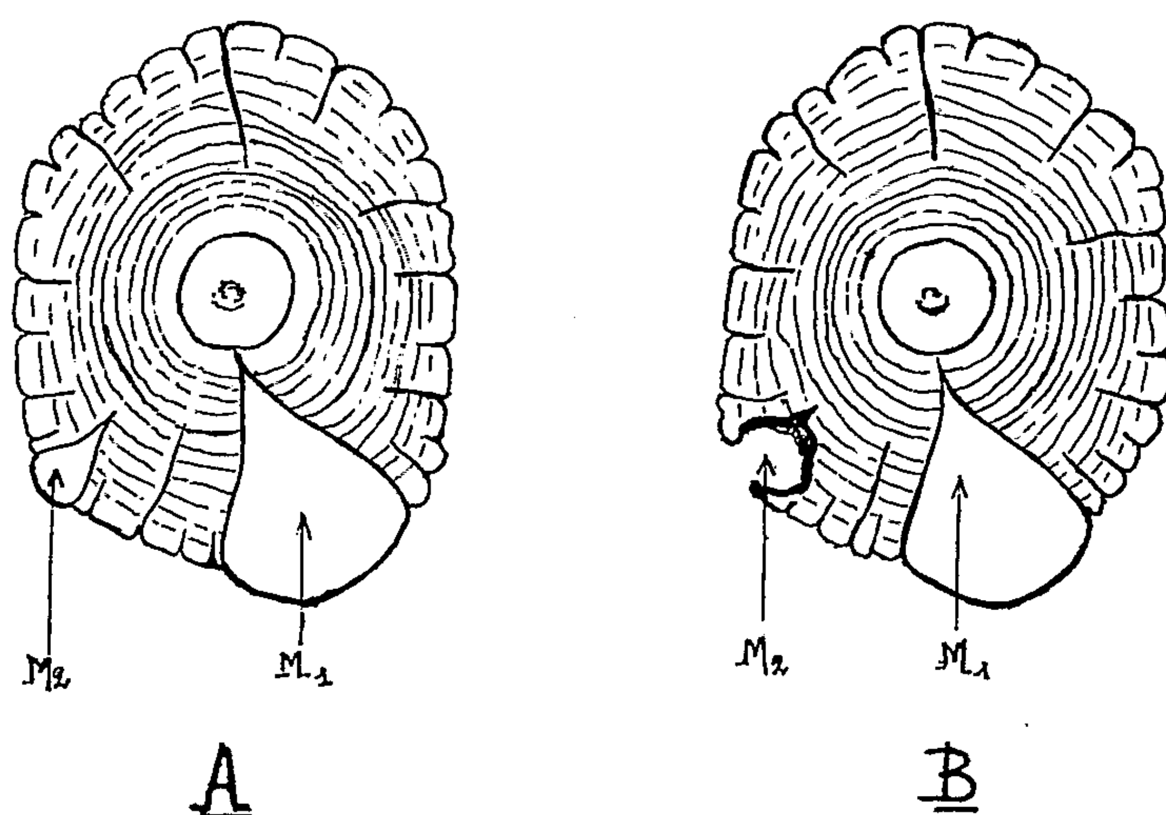
Dans deux autres cas, nous n'avons pas constaté de changement au bout de six mois.

Enfin une race, que nous allons étudier particulièrement a montré une remarquable aptitude à donner des mutants.

La colonie de cette levure est plate et ornée essentiellement de fins sillons concentriques débutant à faible distance du centre. Un premier secteur à surface lisse est apparu vers le 20e jour, puis deux semaines plus tard, un second ressemblant au premier (*fig.* A). Le contraste entre la surface lisse des secteurs et celui de la colonie mère qui, rappelons-le, est ornée, traduit nettement le changement de caractères.

D'autre part, nous avons remarqué que les deux secteurs en apparence ressemblants, n'étaient pas identiques. En effet, l'un d'eux a liquéfié la gélatine (*fig.* B) deux mois après son apparition, tandis que le second, ainsi que la colonie mère, étaient restés sans action sur le milieu de culture.

A la suite de ces résultats, nous avons isolé et cultivé séparément les types de deux secteurs, afin de déterminer tous leurs caractères et de nous assurer de leur fixité. Par prélèvements, nous avons obtenu deux souches M_1 et M_2. La première provenant du secteur qui n'attaque pas la gélatine, la seconde M_2 correspondant au secteur liquéfiant. Après plusieurs rajeunissements sur moût gélosé, étalés sur une période de deux mois, nous avons alors examiné comparativement la race mère et ses deux descendants. L'étude de la sporulation, des phénomènes sexuels et des propriétés enzymatiques a donné des résultats concordants.



Mutations chez la colonie géante d'un *Saccharomyces* isolé du vin.

A. La colonie âgée de 40 jours a produit deux secteurs mutants M_1 et M_2.

B. La même colonie âgée de trois mois et demi. Le secteur M_1 ainsi que la colonie mère n'ont pas attaqué la gélatine, tandis que le secteur M_2 a liquéfié sur place la surface du milieu solide.

Les trois types sporulent sur milieu de Gorodkowa ainsi que sur bloc de plâtre et la proportion d'asques formés au bout de quatre jours, est sensiblement la même dans les trois cas. Nous avons retrouvé une même analogie dans la forme et la grosseur des ascospores ainsi que dans les phénomènes sexuels qui sont ceux qu'on observe chez presque toutes les levures du vin. En germant, les ascospores se conjuguent deux à deux ou bien donnent naissance à de petits bourgeons haploïdes qui copulent bientôt deux à deux et la zygospore ainsi formée produit, par bourgeonnement, des cellules diploïdes.

Ces trois types font fermenter totalement les sucres suivants : glucose, fructose, mannose, galactose, maltose, saccharose. Le raffinose est partiellement transformé et le lactose n'est pas attaqué.

Par contre, l'étude des caractères cellulaires révèle de nettes différences.

Chez la race mère, nous avons remarqué un polymorphisme cellulaire très accusé dû principalement à la présence, en forte proportion, de deux

sortes d'éléments, les uns ovoïdes et de petite taille (telle que 6 × 4 μ), les autres presque sphériques, beaucoup plus gros (9 × 8 μ). Le type M_1 est beaucoup plus régulier car les petits éléments ovoïdes dominent tandis que le nombre de grosses cellules sphériques est très réduit. Enfin le type M_2 diffère encore des deux autres. Il est formé essentiellement d'éléments ovoïdes ou elliptiques plus gros (tels que 8 × 6 μ). En plus on remarque une certaine proportion de cellules longues (telles que 14 × 5 μ).

Tous les caractères précédemment indiqués n'ont pas changé pendant la période de trois mois au cours de laquelle nous les avons suivis.

Enfin les phénomènes observés au début des recherches sont réapparus quelques mois plus tard, sur de nouvelles cultures géantes :

I. La race mère a, de nouveau, produit une colonie ornée ainsi que deux secteurs à surface lisse;

II. Les types M_1 et M_2 ont formé une colonie à surface lisse, comme celle des secteurs;

III. Le type M_1 n'a pas liquéfié la gélatine, tandis que l'autre a conservé son pouvoir liquéfiant.

En définitive, les résultats de cette comparaison peuvent se résumer ainsi :

— les principaux caractères des mutants sont identiques à ceux de la race mère;

— les différences constatées ne concernent que les caractères secondaires (aspect des colonies géantes, forme et taille des cellules, pouvoir de liquéfier la gélatine);

— les types M_1 et M_2 apparaissent comme deux mutants différent à la fois l'un de l'autre et de la levure mère par des caractères de race.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) WINGE et LAUSTSEN, *C. R. Lab. Carlsberg*, série Physiol., 22, n° 99, 1937.

(2) WINGE, *ibid.*, 24, n° 8, 1944.

(Laboratoire de l'auteur, à Saint-Andelain, Nièvre.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Composition du mélange de principes immédiats dissous lors de l'épuisement d'une graine oléagineuse par l'éthanol bouillant.* Note (*) de M[lles] **Marie-Thérèse François, Suzanne Heinrich** et M. **Jean Pelt**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'épuisement des graines oléagineuses par l'éthanol bouillant permet l'extraction d'une fraction lipidique dont les caractères ont été décrits dans une précédente Note. La phase alcoolique retient des acides gras libres, une part importante de stérols et de phospholipides habituellement présents dans les huiles d'extraction par l'essence B, mais elle prélève encore aux dépens du tourteau une quantité importante de polyholosides et d'aminoacides libres.

L'épuisement des matières premières oléagineuses végétales par l'éthanol bouillant fournit un miscella qui, par refroidissement, se sépare en trois couches : une couche inférieure constituée par les lipides sensiblement neutres retenant une faible quantité d'alcool en dissolution, une couche supérieure alcoolique, et une couche intermédiaire qui paraît constituée de substances plus ou moins émulsionnées ou précipitées, dont la présence offre une réelle difficulté pour la séparation quantitative des phases. Après avoir comparé les caractères et la composition des huiles ainsi extraites avec ceux des huiles de pression ou des huiles d'extraction par les solvants classiques, il convenait de déterminer successivement la composition de la couche intermédiaire et celle de la phase alcoolique afin de pouvoir en fixer ultérieurement l'utilisation.

Étude de la phase alcoolique. — Par évaporation, la phase alcoolique laisse un résidu qui est tout d'abord traité par de l'hexane afin d'éliminer la totalité des lipides simples et complexes qu'il contient. Ceux-ci sont constitués d'acides gras libres associés à de très petites quantités de glycérides, à des phosphoaminolipides, à des acides phosphatidiques et à des matières insaponifiables liposolubles (stérols, pigments caroténoïdes). En raison de sa très forte acidité, nous avons dénommé couramment cette fraction « huile acide ». Dans le cas particulier de graines oléagineuses de faible acidité, elle correspond à 5-6 % des lipides totaux contenus dans la matière première. Elle se caractérise par son taux élevé en acides gras, dont l'indice d'iode relativement bas apporte une confirmation nouvelle concernant l'hydrolyse préférentielle des chaînes saturées. Les glycérides, dont la présence est en relation avec celle des acides gras, lesquels favorisent leur entraînement par le solvant alcoolique, offrent, au contraire, un indice d'iode supérieur de quelques points à celui de l'huile elle-même, phénomène normal dû à la plus grande solubilité des glycérides polyéthyléniques dans l'éthanol. La quantité de phosphoaminolipides entraînés correspond en moyenne au tiers des phosphoaminolipides totaux et les matières insaponifiables atteignent le quart des matières insaponifiables

totales. Cette observation s'applique à toutes les matières premières et notamment à l'arachide, à la graine de lin [1], aux graines de Flacourtiacées oléagineuses [2], à l'amandon d'olive [3].

Le résidu non lipidique est une masse visqueuse, très colorée, de saveur généralement à la fois amère et sucrée. Il contient des glucides divers et plus ou moins abondants selon la matière première étudiée (glucose, saccharose, polyholosides, hétérosides divers). C'est ainsi qu'il a été possible de retirer de l'arachide des quantités importantes de saccharose cristallisé. Il en est de même pour les *Caloncoba* africains. La présence d'aminoacides libres a été révélée par la réaction de la ninhydrine, celle de stérols répond à la réaction de Liebermann. Cette phase contient, elle aussi, du phosphore sous forme de dérivé organique car une minéralisation est indispensable pour le déceler. Enfin la phase alcoolique retient des tanins et des pigments.

Étude de la phase intermédiaire. — La phase intermédiaire est séparée aussi exactement que possible par une manœuvre consistant à laisser refroidir le miscella, puis à déverser doucement la phase alcoolique, puis la phase huileuse, de façon à maintenir la phase intermédiaire, semi-solide, sur les parois de l'appareil. On lave celle-ci d'abord par de l'éthanol à 96° froid, puis par de l'éther de pétrole; on laisse évaporer les solvants et l'on procède à une dissolution dans l'alcool bouillant. Sur cette solution, l'identification des principes immédiats a permis de tirer les conclusions suivantes quant à sa composition :

1° Absence de lipides simples que l'éther de pétrole a totalement éliminés, mais la présence de phosphore, qui dans certains cas a pu être dosé, s'est révélée constante dans chacune des matières premières étudiées [4].

2° Absence de sucres réducteurs libres, mais après hydrolyse la réduction de la liqueur de Fehling est manifeste.

3° Présence d'aminoacides libres décelés par la réaction de la ninhydrine mais l'intensité de la coloration obtenue est variable suivant la matière première étudiée.

4° Présence de stérols indiquée par la réaction de Liebermann qui est fortement positive. Cette concentration de la phase intermédiaire en composés organiques phosphorés et en stérols explique la stabilité de la forme émulsionnée difficile à résoudre.

Ces observations conduisent à penser que la composition de la phase intermédiaire est tout à fait comparable à celle de la phase alcoolique délipidée; il apparaît donc, qu'en pratique, il est inutile d'opérer la séparation des trois phases et qu'il convient de traiter ensemble la phase intermédiaire et la phase alcoolique. Le tableau suivant, qui exprime les proportions relatives des différentes phases des miscellas obtenus à partir de diverses matières premières, montre bien que la phase intermédiaire est d'autant plus abondante que la proportion de substances alcoolosolubles

est plus élevée, et dans certains cas (Chaulmoogra), elle se réduit à quelques grumeaux ou elle peut même faire défaut dans le cas où l'alcool ne dissout que très peu de principes actifs.

Proportions relatives des différentes phases (*)

	Phase alcoolique.		
	Huile acide %.	Phase alcoolique délipidée %.	Phase intermédiaire %.
Amandon d'olive............	1 à 4	17 à 26	1,5
Palmiste....................	4,2	2	Traces
Colza......................	1,5	8,5	0,5
Chaulmoogra................	1,5 à 2	2,5 à 5	Traces

(*) L'huile neutre a fait l'objet d'une Note antérieure présentée à la séance du 3 mai 1961.

Le fractionnement des constituants de la phase alcoolique peut avoir l'avantage de rendre possible l'extraction de principes dont la valeur alimentaire ou la valeur technique n'est pas indifférente; signalons en particulier le saccharose qu'il est très facile d'obtenir pur et cristallisé à partir de la graine d'arachide et les stérols dont l'intérêt a été récemment signalé. Ceci ne laisse pourtant rien présumer de défavorable quant à la valeur alimentaire du tourteau résiduel dont la richesse en protides suffit à indiquer l'intérêt.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) A. K. Khangy, *Contribution à l'étude de l'extraction de l'huile de lin par les solvants organiques notamment par l'alcool* (*Thèse Sc.*, Paris, 1954).

(2) J. Pelt, *Contribution à l'étude des huiles de Chaulmoogra africaines* (*Thèse Doc. Pharm. État*, Nancy, 1959).

(3) S. Heinrich, *Contribution à l'étude de l'amandon d'olive* (*Thèse Doct. Pharm. État*, Nancy, 1960).

(4) S. Heinrich, *Répartition du phosphore dans les différentes phases de l'extraction alcoolique des graines oléagineuses* (*Bull. Soc. Pharm.*, Nancy, juin 1959).

(*Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie, Nancy.*)

ZOOLOGIE. — *Sur la présence d'un organe copulateur interne, très évolué chez* Skiffia lermæ [1] (*Cyprinodonte* Goodeidæ). Note [*] de M. Tahsin Mohsen, présentée par M. Robert Courrier.

Les *Goodeidæ* (Cyprinodontes vivipares) ont fait l'objet d'études peu nombreuses. Le dimorphisme sexuel au niveau de la nageoire anale a été décrit par Langer (1913) [2]. Hubbs et Turner (1939) [3] ont étudié la systématique de cette famille. Mendoza (1940, 1943) [4] a étudié le cycle de reproduction et le tissu germinal chez *Neotoca bilineata*. Turner (1940 [5]) et Mendoza (1956, 1958) [6] ont fait des études très intéressantes sur les trophotænias et la nutrition intra-ovarienne chez certaines espèces appartenant à cette famille.

Chez les Cyprinodontes vivipares, la transmission des spermatophores se fait, soit par un gonopode (chez les *Pœciliidæ*), soit par un gonopode plus évolué qui porte un orifice à son extrémité (un pénis) chez les *Anablepidæ* et les *Jenynsiidæ*. Chez les *Goodeidæ*, cette transmission pose un problème non encore élucidé. Les cinq ou six premiers rayons de la nageoire anale, chez le mâle au lieu de s'épaissir et de s'allonger, restent petits et faibles, s'entourant de deux côtés par un épaississement tégumentaire qui l'enveloppe presque entièrement, ne laissant apparaître que les extrémités de ces rayons (Langer a donné à cette structure le nom de spermatopode, pour la distinguer d'un gonopode). Il est évident qu'une telle structure ne peut assurer le transfert de spermatophores. Nous décrivons ici, une structure jamais encore rencontrée chez les Poissons et qui sert à ce propos.

Le canal déférent résultant de la fusion de deux principaux canaux déférents de la gonade mâle traverse le péritoine et aboutit à un organe musclé en forme de poire. Nous proposons pour cet organe le nom de pseudo-pénis. Un œil non averti confrondrait facilement cette structure avec les muscles gonodopiaux attenants. Le canal déférent transperce le pseudo-pénis d'un bout à l'autre, en s'approchant de la surface postérieure de celui-ci. Vient également se jeter dans le pseudo-pénis un canal urinaire à un point juste derrière le canal déférent.

Une coupe histologique dans le pseudo-pénis, à un niveau supérieur, montre de l'extérieur vers l'intérieur, une couche mince de tissu fibreux, une couche très épaisse de muscles circulaires et finalement une couche moins épaisse de muscles longitudinaux. Au milieu de cette dernière, on aperçoit le canal déférent qui s'est considérablement dilaté, sa paroi se soulève en des replis recouverts d'un épithélium sécrétoire. Des amas de sperme sont ici et là entre les villosités. Cette ampoule séminale se rétrécit ventralement près de la papille uro-génitale. Un canal urinaire

unique en forme de V (provenant d'une vessie urinaire énorme) est à cheval sur cette ampoule. Les deux conduits s'ouvrent finalement dans une papille uro-génitale à lèvre en fer à cheval, dirigée caudalement.

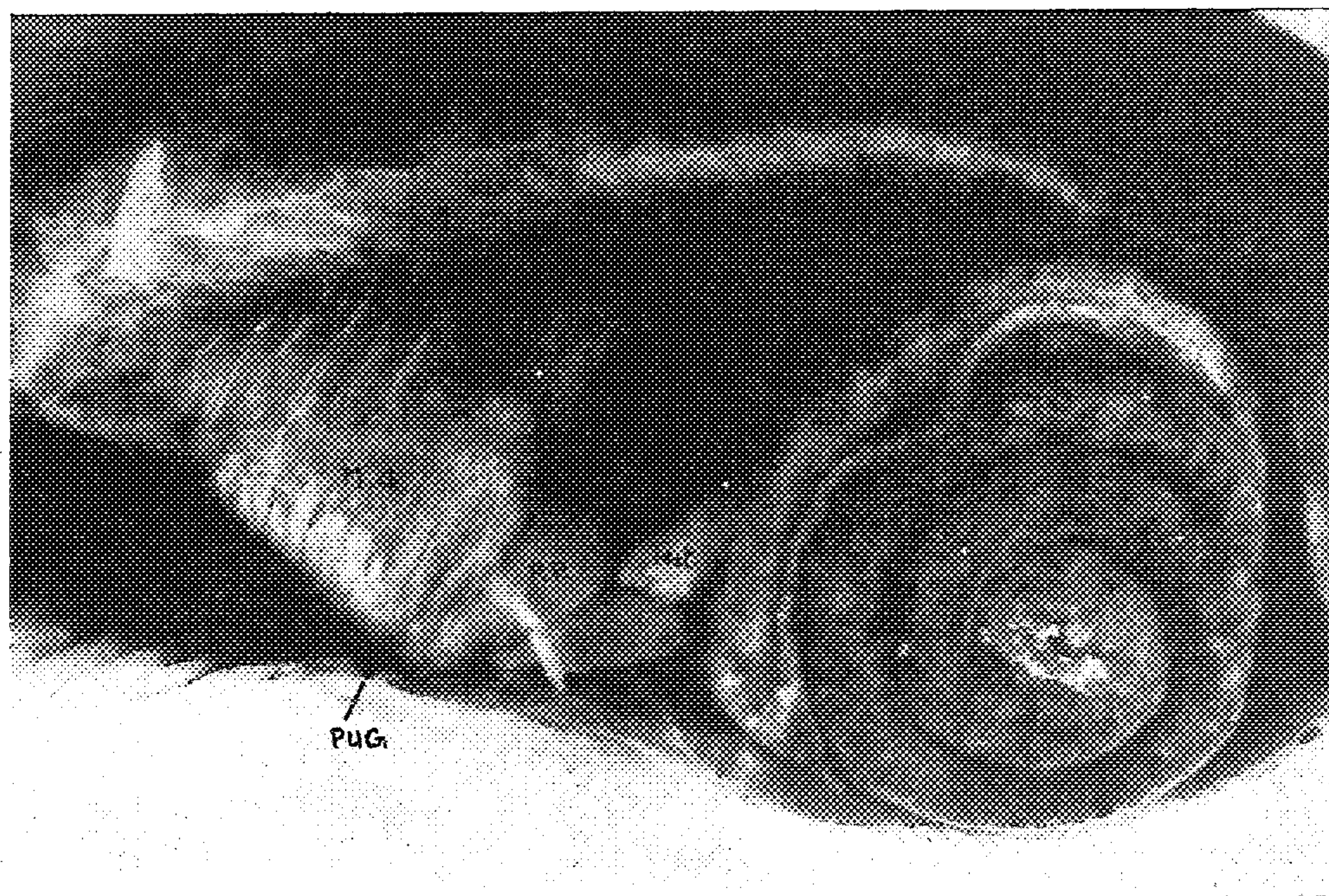


Fig. 1.

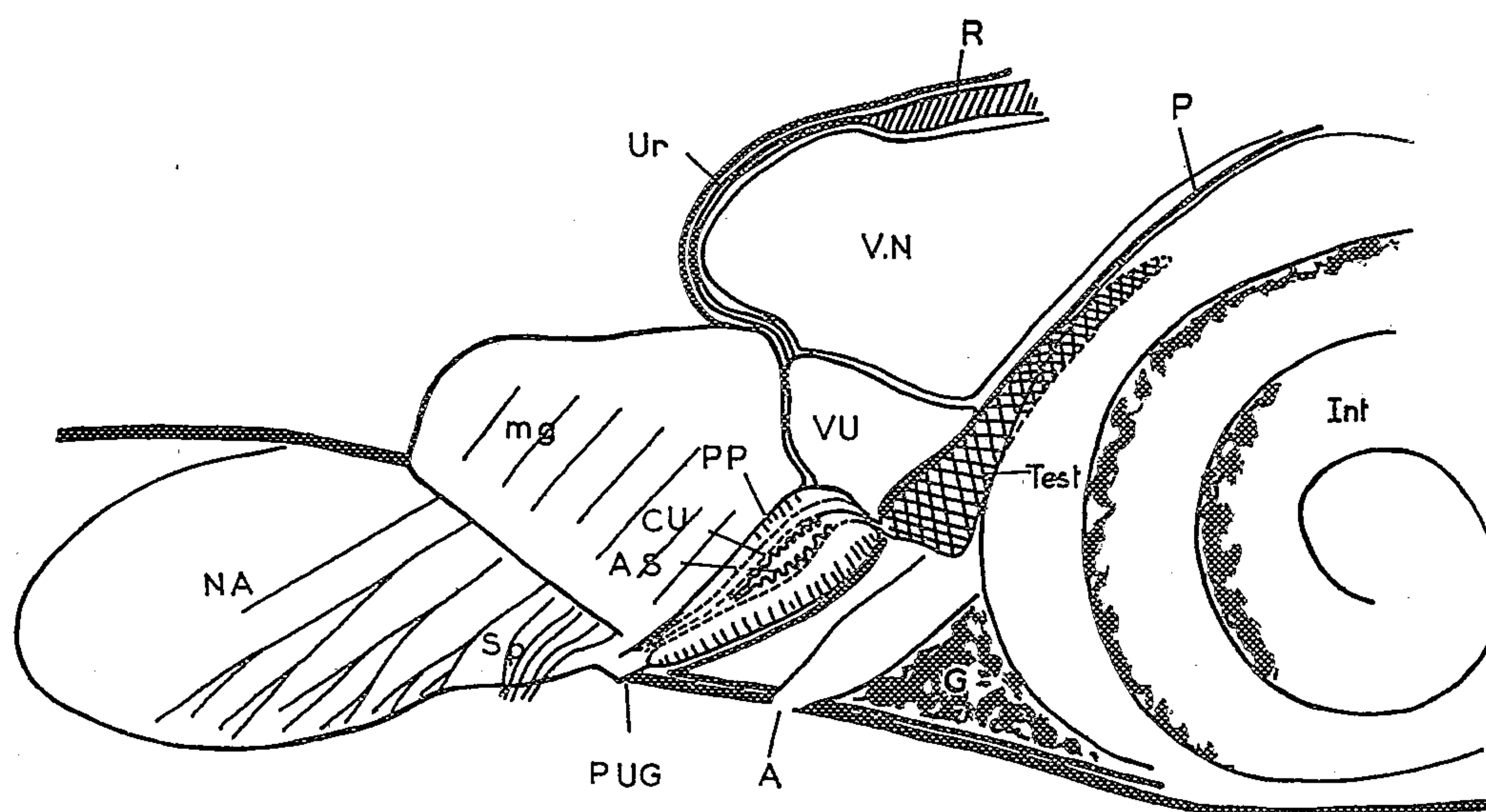


Fig. 2.

Schéma montrant la disposition du pseudo-pénis par rapport aux organes attenants chez *Skiffia lermæ*. A, anus; A. S., ampoule séminale; C. U., canal urinaire; G., masse graisseuse; Int., intestins; M. G., muscles gonopodiaux; N. A., nageoire anale; P., péritoine; P. P., pseudo-pénis; P. U. G., papille urogénitale; R., reins; S. p. spermatopode; Test., testicules; Ur., uretères; V. N., vessie natatoire; V. N., vessie urinaire.

Conclusion. — Contrairement aux autres familles vivipares de Cyprinodontes, chez les *Goodeidæ*, la nageoire anale des mâles ne s'est pas transformée en un organe capable de transmettre les spermatophores au pore génital de la femelle, cette nageoire ne semble jouer qu'un rôle mineur (celui de diriger le jet) sinon nul.

D'après la structure histologique du pseudo-pénis, avec ses muscles, il est certain que cet organe assure cette transmission. N'ayant pas la possibilité d'étudier actuellement le comportement sexuel chez ces animaux, nous avançons deux hypothèses sur le mode d'action du pseudo-pénis :

— soit que la contraction des muscles de cet organe provoque un jet très puissant de spermatophores en direction de la papille uro-génitale, autrement dit que le transfert se fait à distance, par le milieu aquatique;

— soit que la partie terminale du pseudo-pénis a la possibilité de se dévaginer, introduisant ainsi les spermatophores dans les voies génitales de la femelle, ou les déposant simplement sur les lèvres de la papille uro-génitale de la femelle, auquel cas cet organe mériterait le nom de pénis.

En attendant nous penchons vers la première possibilité, qui nous paraît plus probable, ce qui explique notre choix du terme pseudo-pénis.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) Le matériel fixé au formol, qui a servi pour cette étude, m'a été fourni par le Docteur G. Mendoza, de Grinnell College (Iowa, U. S. A.).

(2) F. Langer, *Geg. Morph. Jahrb.*, 72, 1913, p. 193-307.

(3) C. L. Hubbs et C. L. Turner, *Misc. Pub. Mus. Zool. Univ. Michigan*, nº 42.

(4) G. Mendoza, *Biol. Bull.*, 76, 1939, p. 359-370; 78, 1940, p. 349-365; 84, 1943, p. 87-97.

(5) C. L. Turner, *J. Morph.*, 67, 1940, p. 271-289.

(6) G. Mendoza, *J. Morph.*, 99, 1956, p. 73-96; 103, 1958, p. 539-555.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dakar.*)

ENTOMOLOGIE. — *Caractères de l'« enkystement » des larves de* Tachinidæ *dans les chenilles de Lépidoptères*. Note (*) de MM. **Émile Biliotti** et **Constantin Vago**, présentée par M. Emile Roubaud.

Les réactions hémocytaires qui se produisent chez les chenilles de Lépidoptères aux dépens des larves de *Tachinidæ* non spécifiques présentent une grande analogie avec les phénomènes correspondant à une blessure hémorragique.

Il a été observé depuis longtemps que les œufs ou les larves de certains endoparasites des insectes sont entourés, dans la cavité générale de l'hôte, d'enveloppes plus ou moins importantes.

Une analyse détaillée des phénomènes a été présentée par Schneider (1950) ([1]) dans le cas des parasites des larves de *Syrphidæ*, et Salt (1959) ([2]) a consacré une importante étude aux réactions des larves de *Diataraxia oleracea* à l'introduction expérimentale d'œufs de l'hyménoptère parasite *Nemeritis canescens*, sous différentes conditions. L'un de nous (Biliotti, 1958) ([3]) a signalé récemment que contrairement à l'opinion de Thompson (1930) ([4]) les larves de *Tachinidæ* pouvaient subir, à l'intérieur d'hôtes inhabituels, des réactions du type « enkystement » susceptibles d'entraîner leur mort et il a discuté l'importance de ces processus. Dans les cas extrêmes, la mort peut intervenir en 24 heures et les kystes formés peuvent, suivant l'hôte qui les produit, présenter ou non une mélanisation.

Cependant le phénomène observé constitue aussi, du fait qu'il s'agit d'un véritable processus de réaction hématologique de l'hôte, un problème de cytopathologie comparée.

L'étude que poursuit l'un de nous de l'enkystement de *Phryxe caudata* Rond. dans différentes chenilles a permis d'analyser un tel processus cytopathologique. Nous avons considéré l'hôte comme atteint d'un inoculum de nature complexe et nous avons essayé de comparer les processus cytologiques déclenchés par ce facteur à d'autres réactions hématopathologiques.

Dans les chenilles contenant des larves de parasites, on remarque une augmentation du nombre d'hémocytes libres dans l'hémolymphe. Toutefois, on ne peut parler d'une véritable leucocytose et cette constatation semble avoir plutôt une signification topographique concernant, notamment, un groupement à proximité de la larve. On distingue des hémocytes fusiformes agglomérés autour du parasite, se superposant au contact avec celui-ci et de plus en plus clairsemés vers la cavité générale. La forme de ceux situés vers l'extérieur reste assez ovoïde ou en fuseaux; les noyaux réguliers, arrondis, constituent un élément occupant de 1/5 à 1/4 de la surface des cellules. Ceux placés à proximité du parasite conservent également cette structure interne avec intégrité du noyau, mais leur forme, déterminée par leur emplacement par rapport aux cellules voisines, devient irrégulière.

Dans les agglomérations à parois plus épaisses, une couche externe de cellules fusiformes ou ovoïdes peut également se distinguer, avec transition rapide vers les cellules déformées et serrées entre elles.

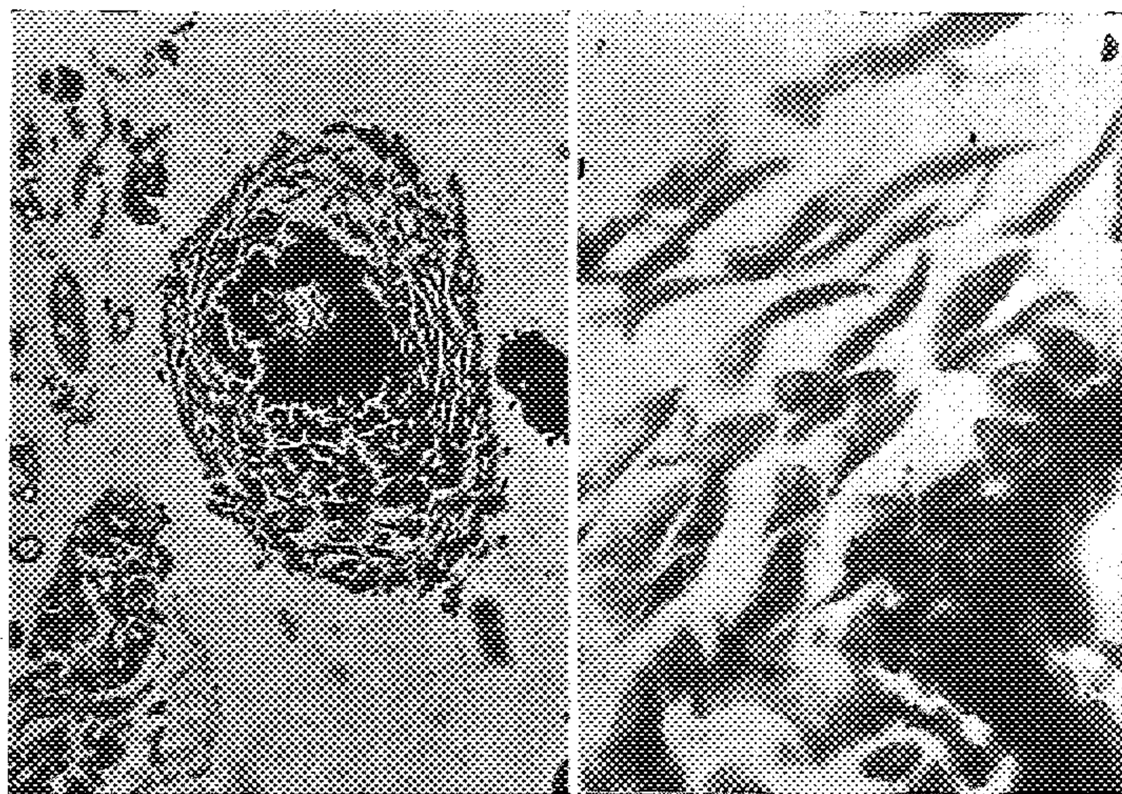


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Réaction hémocytaire autour d'une larve de *Phryxe* parasitant le Lépidoptère *Pieris brassicæ* L. (Bouin-Hémalum-Erythrosine).

Fig. 2. — Un secteur de la même réaction montrant la superposition des cellules fusiformes, leur fixation et désagrégation près du parasite.

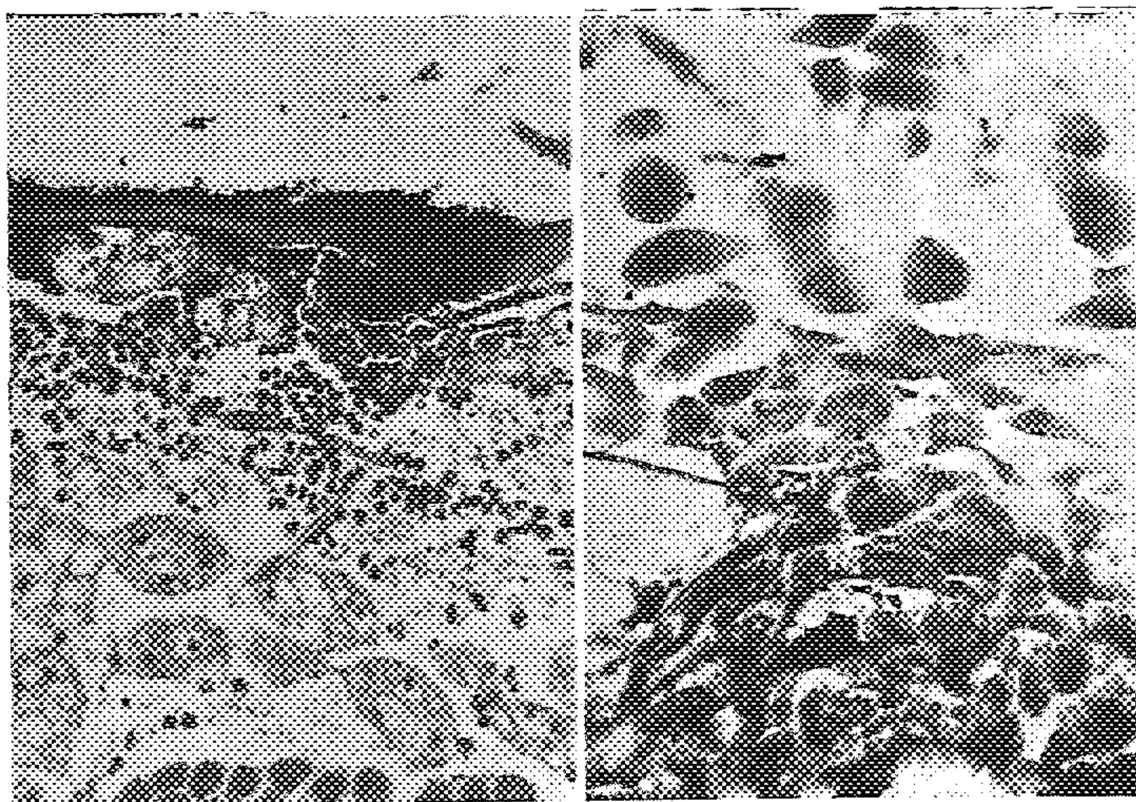


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Réaction hémocytaire contre une blessure de l'épiderme chez la larve du Lépidoptère *Bombyx mori* L. (Bouin-Hémalun-Erythrosine).

Fig. 4. — Un secteur de la même réaction montrant la superposition des cellules fusiformes, leur entassement et mélanisation contre la blessure.

Vers l'intérieur, les limites cellulaires s'effacent de plus en plus et ce ne sont que les noyaux rangés à intervalles réguliers qui permettent de reconnaître une structure rappelant celle de la couche précédente. Enfin, au contact avec le parasite, les cellules sont aplaties suivant une ligne circulaire. C'est un véritable pseudo-tissu qui apparaît à ce stade, dont la nature serait difficile à déterminer sans avoir suivi les stades de transition partant d'hémocytes libres.

Enfin, chez la plupart des parasites enkystés, la couche externe d'hémocytes libres ou en partie libres est réduite ou absente, celle constituée de cellules superposées peut se distinguer grâce au dessein des noyaux, mais c'est une bande interne assez homogène qui constitue la plus grande épaisseur. Des noyaux de forme irrégulière y sont fréquents; certains se trouvent en voie de lyse. On reconnaît alors, à leurs emplacements, des fragments, des granules et des vacuoles.

L'enkystement se présente ainsi sous forme d'une réaction hémocytaire à plusieurs phases, laquelle ne peut évidemment pas être rangée dans le groupe des processus phagocytaires. Il s'agit d'une accumulation progressive des éléments, orientée par un stimulus. En la comparant à d'autres mouvements pathologiques ou parapathologiques des hémocytes chez les Insectes, nous nous arrêterons au phénomène hématologique qui suit une blessure hémorragique.

Les deux processus décrits montrent une analogie certaine entre eux. Chacun des stades de la réaction déclanchée par une blessure se retrouve au cours de l'enkystement du parasite. Les hémocytes participant aux deux réactions correspondent d'assez près aux plasmocytes de Yeager (1945) ([5]) ou au proleucocytes de Wigglesworth (1937) ([6]).

Il semble s'agir d'une même réaction hémocytaire répondant à un stimulus provoqué soit par les lésions, soit par le parasite introduit et dont la nature reste à éclaircir. Les deux types permettent de penser, avec Wigglesworth (1937), aux protéïnes provenant d'une lyse. Il faudrait alors admettre qu'un tel processus se produit à la surface du parasite introduit.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) F. Schneider, *Vierteljahrssch. Naturforsch. Ges. Zürich*, 95, 1950, p. 23.

(2) G. Salt, *Proc. Roy. Soc. London*, B, 151, 1959, p. 446-467.

(3) E. Biliotti, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1241.

(4) W. R. Thompson, *Nature*, 125, 1930, p. 565.

(5) J. F. Yeager, *J. Agr. Res.*, 71, 1945, p. 1.

(6) V. B. Wigglesworth, *J. Exptl. Biol.*, 14, 1937, p. 364.

(*Institut National de la Recherche Agronomique.*)

EMBRYOLOGIE. — *Les diverses parties du pronéphros possèdent des réactivités différentes à l'action de l'hormone thyroïdienne; démonstration expérimentale chez la Grenouille agile* (Rana dalmatina *Bon.*). Note (*) de M[lle] **Colette Dechambe** et M. **Roger Cambar**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chacun des trois néphrons constituant le pronéphros des Amphibiens Anoures est constitué de trois régions tubulaires, d'origine et de fonction différentes. Les néphrostomes et les canalicules néphrostomiaux, ciliés, sont d'origine cœlomique. Les canaux pronéphrétiques et la presque totalité du canal collecteur forment la partie excrétrice du rein larvaire et sont originaires du blastème pronéphrétique. Enfin, la partie aval extrême du canal collecteur et l'uretère primaire, évacuateurs de l'urine, sont édifiés par le blastème urétéral. A la métamorphose, le pronéphros régresse puis disparaît en totalité, mais les phénomènes involutifs qu'il subit affectent graduellement et diversement ses différentes parties.

L'étude descriptive de la métamorphose régressive normale du pronéphros fait apparaître clairement des variations dans les modalités d'involution des trois régions de chaque néphron qui viennent d'être délimitées. Les dérivés néphrostomiaux (entonnoirs et canalicules) dégénèrent tardivement et diffèrent en cela très nettement des autres portions tubulaires. Ils diminuent fortement de calibre après avoir perdu leur communication avec les canaux pronéphrétiques contigus, et leur dégénérescence tardive paraît liée seulement à leur état non fonctionnel. L'uretère primaire et la partie postérieure du canal collecteur involuent de manière comparable.

Au contraire, les canaux pronéphrétiques et la presque totalité du canal collecteur (partie « aval » exceptée) dégénèrent les premiers et en deux phases successives. Les cellules de l'épithélium tubulaire subissent d'abord une courte mais active phase de multiplication qui provoque la désorganisation partielle de vastes régions des tubes pronéphrétiques. Ensuite, l'épithélium se réorganise en prenant un aspect différent (densité cellulaire plus élevée), mais il subit bientôt une brusque histolyse.

Nous avons supposé que ces phénomènes sont sous la dépendance directe de l'hormone thyroïdienne, et nous avons tenté, au moyen de métamorphoses expérimentales, de dérégler la succession des étapes normales de l'involution des tubes pronéphrétiques.

Matériel et méthodes. — Nous avons abrégé ou allongé la durée de la vie larvaire par l'élevage de larves de Grenouille agile (*Rana dalmatina* Bon.) dans des solutions de concentration variée de thyroxine ou d'un produit antithyroïdien, l'aminothiazol. Les têtards ont été mis en expérience au stade du plus petit bourgeon de patte postérieure, apparent de chaque côté du cloaque (longueur totale du corps : 10,6 mm). Les concentrations

de thyroxine varient de 1 pour 50 000 000 à 1 pour 500 000, alors que l'aminothiazol a été utilisé à la concentration unique de 1 pour 10 000.

Résultats. — Au cours des métamorphoses retardées par l'aminothiazol, nous avons constaté que les divisions cellulaires subies par les tubes pronéphrétiques apparaissent avec un retard important mais que, à l'issue de cette période, ces tubes ne s'histolysent pas. Ils sont encore présents, à l'état fonctionnel, chez des larves témoins qui ont dépassé de 2 à 3 mois l'âge normal de la métamorphose. La persistance tardive du pronéphros paraît donc bien liée à l'inhibition accentuée de la sécrétion des facteurs métamorphogènes généraux (thyroxine, en particulier). Ceux-ci, seulement présents en très faibles quantités, provoquent uniquement l'apparition des phénomènes mitotiques, premier signe de l'involution du pronéphros au cours de la métamorphose normale.

Au contraire, l'action de la thyroxine à faible dose (1 pour 50 000 000) entraîne le développement plus précoce des deux phases de la régression (phénomènes mitotiques et histolytiques) lesquelles demeurent successives. A concentration moyenne (1 pour 5 000 000), l'hormone thyroïdienne déclenche l'apparition simultanée des deux phénomènes involutifs. En effet, on peut observer, côte à côte, des cellules en voie de division et des cellules en état d'histolyse avancée. Au contraire, lorsque la thyroxine est utilisée à forte concentration (1 pour 500 000, 1 pour 1 000 000), on observe l'absence totale des phénomènes mitotiques et l'histolyse précoce des tubes pronéphrétiques.

L'involution du pronéphros n'est donc pas un phénomène passif, conséquence de la cessation de l'activité excrétrice de l'organe. Elle est le résultat de l'action de la thyroxine sur certaines régions du néphron pronéphrétique, particulièrement compétentes à l'action de cette hormone. Au début de la métamorphose normale, sous l'action d'une faible dose de thyroxine, dont l'action mitogénétique est par ailleurs bien connue, les cellules des canaux pronéphrétiques réagissent en se divisant. La réorganisation des néphrons qui s'ensuit n'est que transitoire et, en définitive, vouée à l'échec, puisque le pronéphros va cesser de fonctionner peu après. Mais elle a pour conséquence l'élévation du seuil de réactivité à la thyroxine des tubes pronéphrétiques, lesquels réagissent ensuite seulement à de très fortes doses d'hormone, en s'histolysant.

Ainsi, la succession chronologique des phénomènes involutifs du système pronéphrétique trouve une explication satisfaisante. Elle est liée à la différence de réactivité à la thyroxine des diverses régions tubulaires et, plus particulièrement, à la compétence élevée des tubes pronéphrétiques à l'action de l'hormone thyroïdienne. Il faut remarquer que les différences régionales de réactivité à la thyroxine se superposent exactement à l'origine embryonnaire des diverses régions considérées. Les constituants pronéphrétiques d'origine cœlomique (néphrostomes et canalicules néphro-

stomiaux) ou d'origine urétérale (partie aval du tube collecteur et uretère primaire) se révèlent peu ou pas réactifs à l'hormone métamorphogène, à l'inverse des autres portions tubulaires édifiées par le blastème pronéphrétique. Des recherches sont en cours pour tenter d'élucider le mode d'action de la thyroxine sur les cellules des canaux pronéphrétiques.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) C. Dechambe, *Thèse de Biologie animale* (3e cycle), Bordeaux, 1961.

(2) R. Cambar, *Congrès de l'A. F. A. S., colloque sur les métamorphoses*, Périgueux, juillet 1957; *Actes de la Soc. Linn. de Bordeaux*, p. 21-52.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Laboratoire de Biologie animale.*)

PHYSIOLOGIE. — *Action de la cystéine sur la consommation de divers tissus en oxygène. Étude faite chez le Rat albinos.* Note (*) de Mmes **Anne-Marie de Recondo, Arlette Jacob** et **Marie-Claire Gorenski** [1], présentée par M. Maurice Fontaine.

A dose catalytique, la cystéine provoque une nette augmentation de la respiration des tissus hépatiques et rénaux. Cette action n'est pas due à une activation *in vitro* de la thyroxine tissulaire.

Au cours de recherches sur le métabolisme du foie de rat dans différents états physiologiques, nous avons été frappés par l'action de la cystéine ajoutée au milieu expérimental. Même à dose très faible ce corps provoque une nette augmentation des échanges respiratoires. Il nous a semblé intéressant de faire une étude systématique de cet effet pour voir :

1° si cette action s'exerçait spécifiquement au niveau du tissu hépatique;

2° si elle mettait en jeu les hormones thyroïdiennes, car on admet généralement que la cystéine protège les groupements —SH, du CoA, celui-ci permettant l'activation *in vitro* [2] et [3] de la thyroxine.

Technique. — Nous avons mesuré la consommation d'oxygène de coupes et d'homogénats de foie et de rein. Les coupes avaient 0,3 à 0,4 mm d'épaisseur et les homogénats étaient préparés dans une solution de saccharose à 8,5 %, dans les proportions suivantes : 1 g de tissu pour 10 ml de solution de saccharose.

Les rats Wistar utilisés pour ces expériences étaient de souche Commentry ou WAG et ingéraient le régime standard X_0 [Le Breton [4]]. Les fioles de Warburg contenaient :

— 0,1 ml de cystéine à différentes concentrations dans le bras latéral (la cystéine est dissoute dans du liquide de tyrode au moment de l'expérience et neutralisée avec de la soude N/10);

— 0,2 ml de KOH à 20 % dans le compartiment central;

— la coupe ou 0,5 ml d'homogénat dans le compartiment principal ainsi que 0,3 ml de glucose à 2 % et la quantité nécessaire de tyrode pour que le volume total soit de 3,2 ml.

Résultats. — Les trois tableaux suivants groupent l'ensemble de nos résultats :

Sur le tableau I : On peut constater que la cystéine augmente la respiration de coupes de foie de 20 à 60 % pour des quantités allant de 5 μ moles à 0,066 μ moles. Sur homogénats, l'effet est encore plus net et l'augmentation du Q_{O_2} peut alors atteindre des valeurs de 262 %.

Cette action est comparable, que les animaux proviennent de la souche WAG ou de la souche Commentry. Cependant, certains individus plus âgés, de l'une ou de l'autre des deux souches, ont donné des résultats négatifs.

TABLEAU I.

Action de la cystéine sur la respiration du tissu hépatique.

Souche WAG.

Coupes de foie : $\mu l\ O_2$ pour 20 mn et pour 1 mg de poids sec.

Milieu Tyrode.	Milieu : Tyrode + Cystéine. 5 μ moles.	0,66 μ moles.	0,33 μ moles.	0,066 μ moles.
2,81 ± 0,08	4,34 ± 0,30	3,41 ± 0,17	3,17 ± 0,13	3,29
pour $n = 28$	pour $n = 13$	pour $n = 14$	pour $n = 16$	pour $n = 3$
-	$\overline{m}\Delta\ \% = 61$	$\overline{m}\Delta\ \% = 28$	$\overline{m}\Delta\ \% = 18$	$\overline{m}\Delta\ \% = 17$

Homogénats de foie : $\mu l\ O_2$ pour 20 mn et pour 1 mg d'azote (1 mg d'azote correspond environ à 11 mg de poids sec).

Milieu Tyrode.	Milieu : Tyrode + Cystéine. 10 μ moles.	0,66 μ moles.
6,32 ± 0,26	24,9	9,87 ± 0,71
pour $n = 14$	pour $n = 4$	pour $n = 11$
-	$\overline{m}\Delta\ \% = 262$	$\overline{m}\Delta\ \% = 71$

Souche Commentry.

Milieu Tyrode.	Milieu : Tyrode + Cystéine. 5 μ moles.	0,66 μ moles.	0,33 μ moles.	0,25 μ moles.
2,48 ± 0,15	3,13 ± 0,18	3,51	3,67	2,53
pour $n = 15$	pour $n = 11$	pour $n = 3$	pour $n = 2$	pour $n = 3$
-	$\overline{m}\Delta\ \% = 26$	$\overline{m}\Delta\ \% = 19$	$\overline{m}\Delta\ \% = 17$	$\overline{m}\Delta\ \% = 25$

Milieu Tyrode.	Milieu : Tyrode + Cystéine. 5 μ moles.	0,66 μ moles.	0,33 μ moles.
6,35 ± 0,91	16,32 ± 2,13	10,40	9,26
pour $n = 5$	pour $n = 6$	pour $n = 4$	pour $n = 2$
-	$\overline{m}\Delta\ \% = 168$	$\overline{m}\Delta\ \% = 70$	$\overline{m}\Delta\ \% = 114$

$\overline{m}\Delta\ \%$, moyenne des augmentations en pour-cent, calculées pour chaque expérience par rapport à la moyenne des témoins.
Les moyennes non suivies de leur erreur standard portent sur des expériences trop peu nombreuses pour pouvoir être soumises au calcul statistique.

TABLEAU II.

Action de la cystéine sur la respiration du tissu rénal (souche WAG).

Coupes : $\mu l\ O_2$ pour 20 mn et pour 1 mg de poids sec.

Milieu Tyrode.	Milieu : Tyrode + Cystéine. 10 μ moles.	5 μ moles.	0,33 μ moles.
7,26 ± 0,19	8,72 ± 0,39	10,47 ± 1,03	7,86 ± 0,40
pour $n = 30$	pour $n = 12$	pour $n = 9$	pour $n = 10$
-	$\overline{m}\Delta\ \% = 29$	$\overline{m}\Delta\ \% = 31$	$\overline{m}\Delta\ \% = 10$

Homogénats : $\mu l\ O_2$ pour 20 mn et pour 1 mg d'azote (1 mg d'azote correspond environ à 5 mg de poids sec).

Milieu Tyrode.	Milieu : Tyrode + Cystéine. 10 μ moles.	0,66 μ moles.
7,16 ± 0,37	23,46 ± 1,76	13,56 ± 1,10
pour $n = 17$	pour $n = 11$	pour $n = 11$
-	$\overline{m}\Delta\ \% = 233$	$\overline{m}\Delta\ \% = 89$

N. B. — Sur le foie des mêmes animaux les pourcentages d'augmentation obtenus avec les mêmes doses de cystéine étaient respectivement de 43,39 et 17 % pour les coupes et de 220 et 71 % pour les homogénats.

Le pourcentage d'augmentation du Q_{O_2} varie d'une façon complexe en fonction de la concentration de cystéine. Pour les doses comprises entre 0,66 et 0,066 μ moles, il est relativement constant, ce qui suggère un effet catalytique de la cystéine.

Le tableau II permet de voir le caractère général de l'action de la cystéine. En effet, employée aux mêmes doses, elle provoque une augmentation du Q_{O_2} du tissu rénal, tout à fait du même ordre que celle observée sur le tissu hépatique.

TABLEAU III.

Rats éthyroïdés de souche WAG.

Coupes de foie : μl O_2 pour 20 mn et pour 1 mg de poids sec.			Homogénats de foie : μl O_2 pour 20 mn et pour 1 mg d'azote.		
	Milieu : Tyrode + Cystéine			Milieu : Tyrode + Cystéine.	
Milieu Tyrode.	Cystéine : 5 μ moles.	Cystéine : 0,66 μ moles	Milieu Tyrode.	Cystéine : 5 μ moles.	Cystéine : 0,66 μ moles.
2,36 ± 0,13	3,47 ± 0,12	3,04 ± 0,14	6,09 ± 0,22	15,08 ± 0,47	8,97 ± 0,35
pour $n = 9$	pour $n = 10$	pour $n = 8$	pour $n = 10$	pour $n = 12$	pour $n = 11$
-	$\overline{m}\Delta$ % = 48	$\overline{m}\Delta$ % = 27	-	$\overline{m}\Delta$ % = 150	$\overline{m}\Delta$ % = 51

N. B. — Les animaux ont été sacrifiés un mois après thyroïdectomie.

Le tableau III montre que le phénomène n'est pas touché par une thyroïdectomie préalable. Malgré la diminution de la consommation d'oxygène entraînée par cette intervention (diminution surtout nette sur coupes), l'addition de cystéine provoque toujours une augmentation des oxydations tissulaires du même ordre.

CONCLUSION. — Ces expériences nous permettent de conclure que l'augmentation de la respiration due à la cystéine est un phénomène général et que la cystéine n'est pas uniquement utilisée comme substrat, ainsi qu'auraient pu le suggérer les travaux de Bernheim (4), puisqu'à très faibles doses, elle a un effet catalytique.

Nous nous proposons de vérifier si l'action de la cystéine est due à la présence des groupements —SH, en comparant cette action à celle d'autres systèmes présentant des groupes sulfhydryls tels que le glutathion et l'acide lipoïque.

(*) Séance du 15 mai 1961.
(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle M. Hardy.
(2) E. LE BRETON et LE VAN HUNG, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1357.
(3) LE VAN HUNG, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 4 juillet 1959.
(4) E. LE BRETON, *Voeding*, 16, n° 4, 1955, p. 373-377.
(5) F. BERNHEIM et C. BERNHEIM, *J. Biol. Chem.*, 127, 1939, p. 695-704.

(*Centre de Recherches physiologiques sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S., Villejuif.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE — *Action des antipodes optiques de la norleucine sur la croissance de* Salmonella enteritidis typhimurium *et d'*Escherichia coli *Monod.* Note (*) de M. **Jacques Nicolle** et M[lle] **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Pour des concentrations comprises entre 0,085 et 3,75 ‰ pour *Salmonella enteritidis typhimurium* et entre 0,090 et 2,85 ‰ pour *Escherichia coli* Monod la D (—)-norleucine se montre inhibiteur partiellement ou totalement alors que la L (+)-norleucine n'intervient pour chacune des souches que pour des doses respectivement supérieures à 0,130 et 0,115 ‰. Dans tous les cas l'effet de la D (—)-norleucine est toujours plus grand que celui de son inverse.

Nous avons expérimenté avec une souche de *Salmonella enteritidis typhimurium* et une souche d'*Escherichia coli* Monod, en présence des inverses optiques de la norleucine introduits séparément en diverses proportions dans notre milieu synthétique habituel ([1]) [contenant en particulier du D (+)-glucose et du sulfate d'ammoniaque, comme sources de carbone et d'azote]. Les variations de croissance étaient observées au moyen de l'appareil de Coleman.

1° Pour une proportion de 0,50 ‰ de chacun des antipodes (*fig.* 1), nous avons observé un ralentissement de la croissance et aucune accoutumance ne s'est manifestée après plusieurs passages des souches dans les milieux en question; le phénomène inverse se produisant dans la plupart des cas.

L'action empêchante de la D (—)-norleucine a toujours été plus importante que celle de la L (+)-norleucine. Des comparaisons réalisées avec

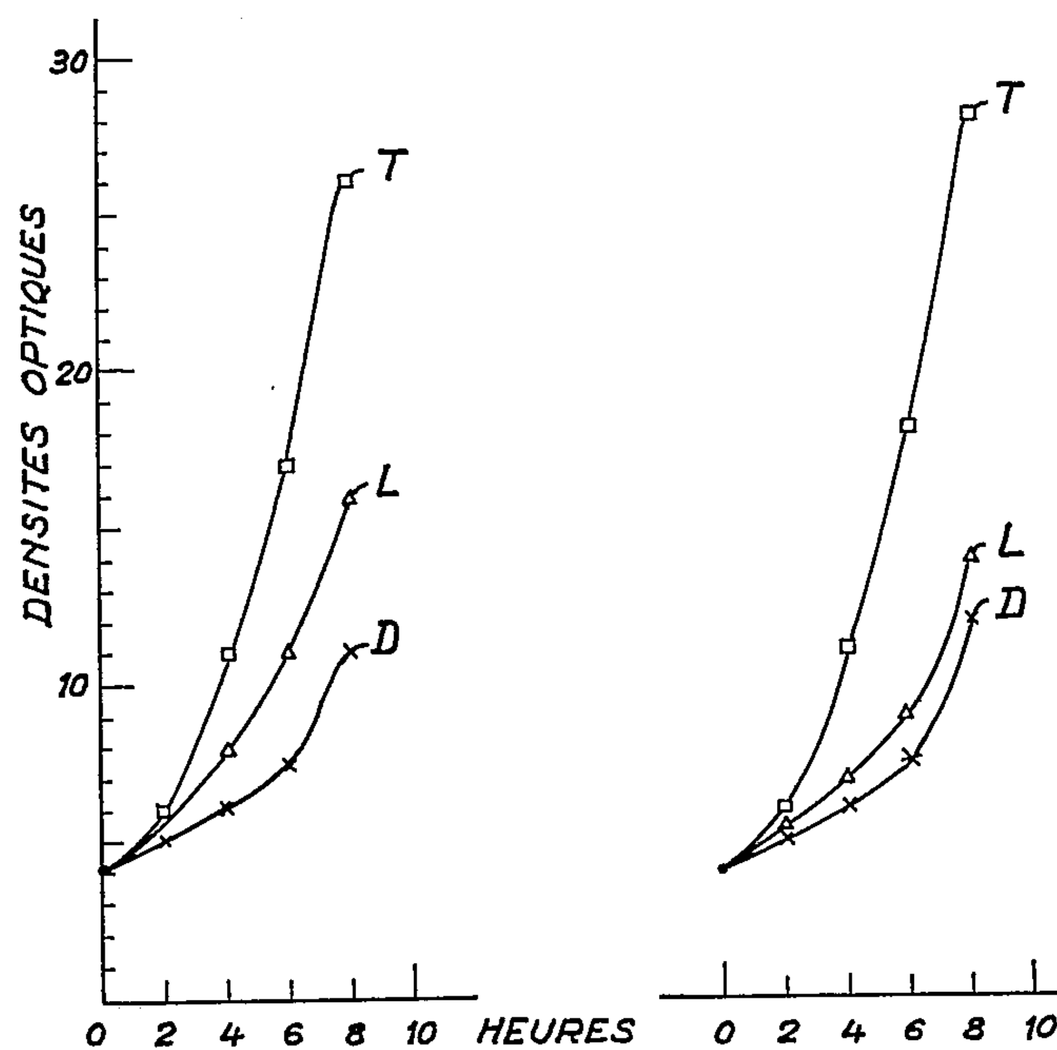


Fig. 1. — A gauche : *Escherichia coli* Monod, 5e passage.
A droite : *Salmonella enteritidis typhimurium*, 5e passage.
T, témoin; L, L (+)-norleucine à 0,50 ‰; D, D (—)-norleucine à 0,50 ‰.

la D (+)-leucine à même concentration ont montré que l'effet de la D (—)-norleucine est trois fois plus grand.

2° L'arrêt total de toute croissance a lieu pour les proportions suivantes de D (—)norleucine : 3,75 °/₀₀ pour *Salmonella enteritidis typhimurium* et 2,85 °/₀₀ pour *Escherichia coli* Monod.

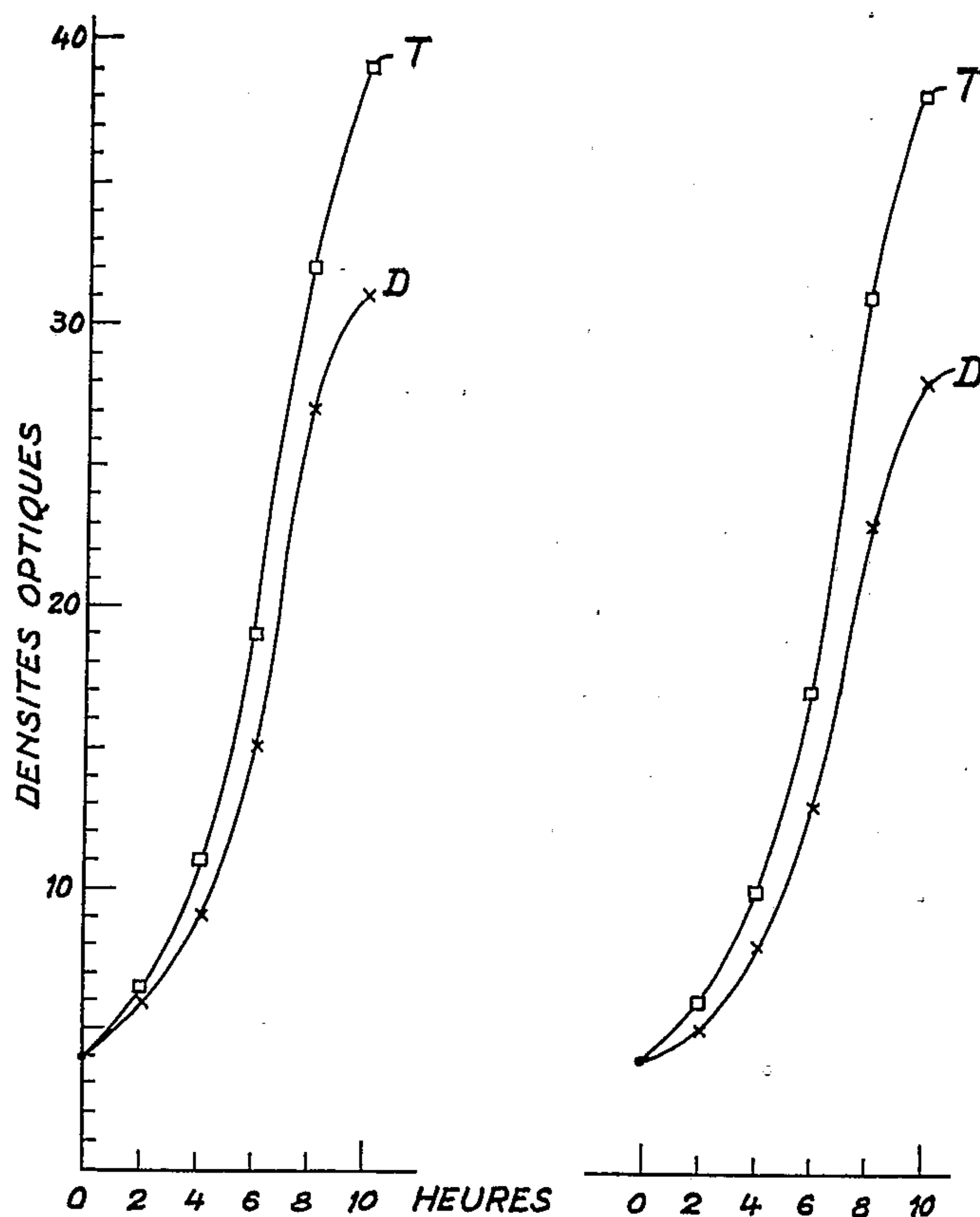


Fig. 2. — D (—)-norleucine.
A gauche : *Escherichia coli* Monod, 5e passage, 0,115 °/₀₀.
A droite *Salmonella enteritidis typhimurium*, 5e passage, 0,130 °/₀₀.
Dans les deux cas T, témoin.

3° Le ralentissement de la croissance commence avec L (+)-norleucine pour 0,130 et 0,115 °/₀₀, et D (—)-norleucine pour 0,085 et 0,090 °/₀₀ respectivement pour *Salmonella enteritidis typhimurium* et *Escherichia coli* Monod (*fig.* 2).

En conclusion :

a. Les deux antipodes de la norleucine produisent une action inhibitrice sur les souches expérimentées dans les intervalles des concentrations précitées.

b. L'action de la D (—)-norleucine est toujours plus importante que celle de son inverse.

c. Nous n'avons jamais pu obtenir d'accoutumance, mais au contraire, l'effet inhibiteur augmente après plusieurs passages.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) A. Lwoff, F. Nitti et Mme Tréfouël, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.

MICROBIOLOGIE. — *Influence de la levée artificielle de la dormance du tubercule de Pomme de terre sur le développement des bactéries dans les tissus.* Note (*) de M. **Bernard Montuelle**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le peuplement bactérien des tubercules augmente dans de notables proportions au cours de la levée de l'inhibition de germination. Les bactéries pourraient être, par leurs sécrétions, à l'origine de l'éveil des bourgeons.

Nous avons été précédemment amené à penser que les bactéries présentes dans les tissus sains des tubercules de Pomme de terre n'étaient pas inertes et pouvaient intervenir dans le métabolisme de « l'hôte » ([1]). Cette opinion semble pouvoir se renforcer à la lumière des expériences dont nous rendons compte ici.

Des tubercules, fraîchement récoltés, sont soumis, pendant 3 jours, dans des bocaux hermétiquement clos, aux vapeurs, plus ou moins concentrées, d'un mélange activant la germination composé invariablement de : tétrachlorure de carbone, 10 %; monochlorhydrine du glycol, 70 %; dichloréthane, 20 %. Suivant une technique aseptique déjà décrite ([1]), des explantats, tous de même taille, sont prélevés, dans les tissus; chacun d'eux est introduit dans un tube de bouillon nutritif. Après séjour à l'étuve, nous observons, pour un certain nombre d'entre eux, un trouble dû à un développement bactérien. Le pourcentage des tubes où ce phénomène se produit nous permet d'avoir des indications sur les valeurs relatives du peuplement bactérien dans les tissus. Des études préliminaires nous ayant permis de préciser les nombres d'explantats et de tubercules nécessaires à la reproductibilité des résultats, nous avons effectué deux séries de prélèvements : les uns dans la zone périphérique, les autres dans la région centrale. Des expériences témoins ont été conduites sur des pommes de terre de même origine.

Les résultats de plusieurs séries d'expériences sont représentés par le graphique (*fig.* 1) où sont portées en abscisse les concentrations du mélange activant exprimées en millilitres par « litre de récipient » et en ordonnée le pourcentage des tubes dont le contenu est troublé.

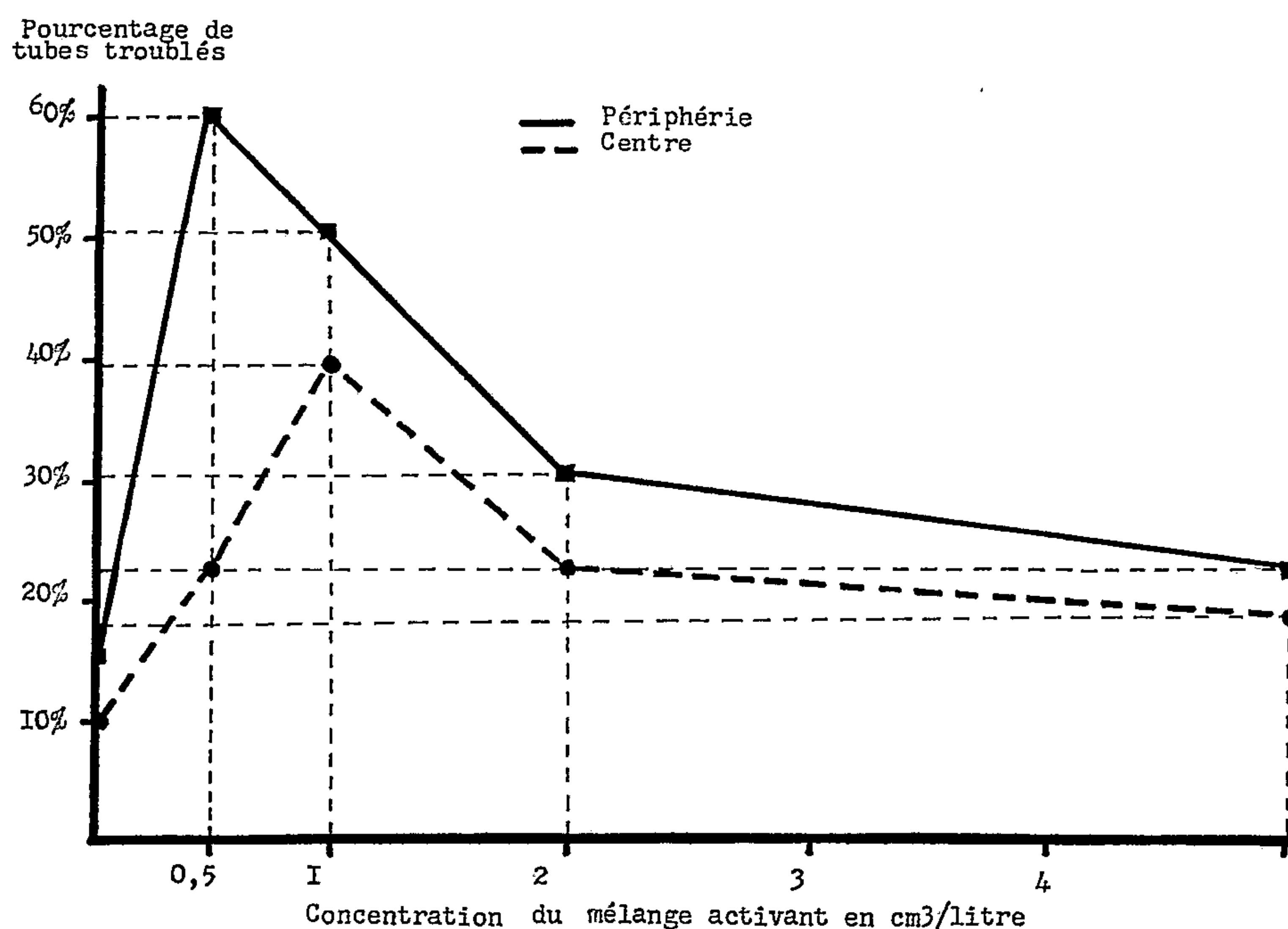
L'examen des courbes nous permet de constater que :

1° les bactéries sont légèrement plus nombreuses dans la périphérie que dans le centre des tubercules;

2° pour toutes les concentrations du mélange activant et pour les deux zones de prélèvement, les microorganismes sont *toujours plus abondants dans les organes traités* que dans les témoins;

3° la concentration de 0,5 qui est la plus proche de celle qui est utilisée dans la pratique agricole, est aussi celle qui correspond à l'accroissement le plus important du peuplement bactérien (de 15 à 60 %);

4° la courbe relative à la région centrale reproduit celle qui se rapporte à la zone périphérique. Il existe, toutefois, une certaine différence d'une part dans les concentrations optimales traduisant, sans doute, la moindre accessibilité aux vapeurs de la région considérée, d'autre part dans le pourcentage des tubes dont le contenu est troublé : conséquence de la remarque déjà faite au paragraphe 1°;



5° pour les concentrations supérieures à 1 le mélange activant gêne le développement des microorganismes, vraisemblablement en raison de ses propriétés anesthésiques, mais le peuplement reste cependant toujours supérieur à celui des témoins.

Nous pouvons déduire de ces constatations qu'il existe dans les tubercules de Pomme de terre, pour s'opposer à la multiplication des bactéries dans les tissus, un mécanisme physiologique. Il serait détruit par l'action du mélange utilisé pour lever l'inhibition de germination des bourgeons. Il serait donc possible d'envisager que les bactéries, par leurs sécrétions, notamment les auxines, intervinssent dans le réveil de la germination.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) B. MONTUELLE, *Bull. Soc. Bot. Nord de la France*, 12, 1959, p. 140-144.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Lille.*)

MICROBIOLOGIE. — *Présence démontrée de bactéries lactiques sur les raisins mûrs.* Note (*) de M. **Émile Peynaud** et Mlle **Simone Domercq**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La microflore des raisins mûrs a fait l'objet de nombreuses études concernant les levures. Dans des recherches poursuivies au cours de trois récoltes (1951, 1952, 1953), nous avons nous-mêmes identifié dans la région bordelaise, pour 2 023 souches étudiées, 28 espèces différentes de levures ([1]). Lorsqu'on prélève et manipule aseptiquement 1 kg de raisins à maturité, la fermentation du moût se déclare spontanément; des levures sont donc toujours présentes.

L'isolement de bactéries acétiques, dont la présence sur les raisins était connue, n'avait pas encore donné lieu à des recherches systématiques. Sur un grand nombre de prélèvements de raisins effectués au moment des vendanges de 1960, nous avons observé un développement d'*Acetobacter* dans 45 % des échantillons; dans ces cas, après la fermentation spontanée en aérobiose, le vin s'altérait par piqûre acétique; nous avons noté trois fois la formation d'une zooglée d'*Acetobacter xylinum.*

D'autre part, on sait que l'intervention des bactéries lactiques en vinification est tout à fait générale; la plupart des vins, et tout particulièrement les vins de qualité, sont le produit d'un double phénomène fermentatif : transformation des sucres par les levures alcooliques et fermentation lactique de l'acide malique (et des traces d'acide citrique) par des bactéries lactiques, appartenant aux genres *Leuconostoc* et *Lactobacillus.* Mais la répartition et la fréquence dans la nature des bactéries « malolactiques » n'étaient pas connues. Certains recoupements permettaient de soupçonner leur présence sur les raisins : l'irrégularité de la fermentation malolactique dans la pratique; son déclenchement plus facile en grande masse; le succès de l'ensemencement du moût par opposition à l'impossibilité de provoquer la transformation sur le vin; enfin l'analogie avec la présence des autres germes de fermentation. D'ailleurs Radler ([2]) a isolé à partir de feuilles des bactéries capables de faire fermenter l'acide malique et, d'après Ochs ([3]), ces bactéries pourraient même provoquer une maladie de la vigne se traduisant par un flétrissement de la rafle et du fruit. Mais pour Webb et Ingraham ([4]) le levain de la fermentation malolactique spontanée ne serait pas apporté par les raisins et proviendrait du cuvier de fermentation.

A l'époque de la maturité, en 1960, des raisins ont été cueillis dans des vignobles du Bordelais et pressurés avec les précautions d'asepsie nécessaires; on a effectué 49 prélèvements d'environ 1 kg chacun. Les moûts, dont le pH avait été porté à 3,8 environ, ont été placés à l'étuve à 25°C. Ils ont subi la fermentation alcoolique dans des conditions d'anaérobiose (en présence de pyrogallate) en deux séries : l'une fermentait avec les levures

indigènes; l'autre était ensemencée avec une souche pure de *Saccharomyces oviformis.*

Après quelques mois, on a recherché l'acide malique restant et éventuellement l'acide lactique formé, par chromatographie sur papier; dans les cas où l'acide malique avait disparu on effectuait l'examen microscopique et l'isolement des bactéries.

Dans les jus abandonnés à la fermentation spontanée, la présence de bactéries ayant entraîné la disparition complète de l'acide malique a été observée huit fois, sans d'ailleurs qu'il y ait eu piqûre lactique (fermentation lactique des sucres). La présence de bactéries malolactiques a donc été reconnue directement dans 16 % des échantillons de raisins, qu'ils soient blancs ou rouges, sains ou atteints de pourriture noble, ce qui constitue un fait nouveau. Soulignons que ces bactéries ont été trouvées aussi bien dans les régions de vignobles produisant des vins liquoreux, dans lesquels la fermentation malolactique n'intervient généralement pas, que dans les régions où cette transformation est utile et recherchée. Les bactéries malolactiques sont moins répandues que les levures et que les bactéries acétiques. Dans la série ensemencée par *Saccharomyces oviformis*, l'existence de bactéries n'a été observée que cinq fois au lieu de huit, ce qui confirme l'inhibition de la fermentation malolactique par certaines levures.

Dans des essais parallèles effectués sur des vins jeunes, mis en bouteilles à partir de la cuve de fermentation en évitant les contaminations et placés à l'étuve à 25°C pendant quelques semaines, on a constaté que 3 vins seulement sur 33 ont conservé leurs acidités totales et volatiles initiales et n'ont pas été le siège de transformations bactériennes. Par ailleurs, on a noté sept cas d'altération à pH 3,8. Ici les bactéries malolactiques étaient présentes dans 90 % des cas et les bactéries lactiques de maladie, capables d'attaquer l'acide tartique ou le glycérol, dans 20 % environ des vins étudiés.

En conclusion, nos observations démontrent la présence de bactéries lactiques sur certains raisins mûrs; leur fréquence serait peut-être plus élevée dans un échantillonnage plus copieux. L'ensemencement de la vendange par le matériel de vinification et le logement de fermentation doit également intervenir, puisque presque tous les vins jeunes élaborés dans les conditions habituelles de la pratique ont présenté des bactéries lactiques. Le développement de la fermentation malolactique est évidemment, pour une grande part, conditionnée par ces faits et l'on conçoit que l'ensemencement du moût puisse la favoriser, conformément à des expériences ultérieures.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) S. DOMERCQ, *Ann. Technol. agric.*, 6, 1957, p. 139.
(2) F. RADLER, *Arch. Mikrob.*, 30, 1958, p. 64.
(3) G. OCHS, *Mitteilungen*, 9, 1959, p. 95.
(4) R. B. WEBB et J. L. INGRAHAM, *Amer. J. Enol. Vitic.*, 2, 1960, p. 59.

ENZYMOLOGIE. — *Recherches sur l'action enzymatique, vis-à-vis de la caséine, des filtrats de culture de diverses espèces microbiennes.* Note (*) de MM. **Rémy Richou**, **Claude Chirol** et **Henry Richou**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dans de récentes Communications nous avons montré (1) que les filtrats de culture de certains staphylocoques renferment une enzyme active sur la caséine et dont l'activité se traduit par une opacification. Lors de nouveaux essais, nous avons recherché si les filtrats de culture de différentes souches de *Bacillus subtilis*, de *Serratia marcescens*, de *Pseudomonas æruginosa* et de *Proteus* étaient doués des mêmes propriétés.

Nous avons employé une méthode de diffusion en gélose, extrêmement sensible, qui nous a donné toute satisfaction et dont *l'intérêt ne saurait échapper* puisqu'elle peut être utilisée pour de multiples recherches sur les enzymes microbiennes ou de toute autre provenance, étant donné qu'il est possible d'incorporer à la gélose n'importe quels substrats sur lesquels elles sont susceptibles d'agir.

La gélose utilisée est celle de Mac Lund (modifiée par Colmer) sans peptone, ni glucose : Na_2HPO_4, 5 g; KH_2PO_4, 1 g; NaCl, 2 g; $MgSO_4$, 0,1 g; agar-agar, 25 g; eau distillée, 1000 ml; pH 7,4.

On prépare une suspension de caséine (caséine d'après Hammarstein) renfermant 2 g de caséine pour 20 ml d'eau physiologique, qui est portée 30 mn à 70°. On incorpore, à 100 ml du milieu de base, 10 ml de cette suspension et 20 ml d'une suspension de tournesol à 1 pour 150.

Le milieu de base chauffé, puis ramené à 55°, additionné de la suspension de caséine, est alors réparti, à raison de 20 ml, dans des boîtes de Pétri, parfaitement plates, de 10 cm de diamètre. On pratique, dans la gélose, des cupules de 8 ml de diamètre avec un emporte-pièce métallique.

On dépose, dans ces cupules, sous le volume de 1/20 ml; le filtrat pur ou dilué au 1/3, 1/10, 1/30, 1/50, 1/100, 1/300, 1/500, etc.

Les boîtes de Pétri sont placées pendant 24 h à l'étuve à 45° (température à laquelle l'action enzymatique est proche de son maximum). On fait alors la lecture des réactions qui se traduisent lorsqu'elles sont positives par une *zone d'éclaircissement autour de la cupule et par une zone d'opacification autour de celle-ci.* Si le filtrat agit, par exemple, encore à la dilution au 1/100 et non à celle au 1/300, nous dirons que son activité est comprise entre 100 et 300 unités (+ 100-300 unités).

Il apparaît de l'ensemble des résultats obtenus (Tableau I) que les filtrats de culture de *B. subtilis*, de *S. marcescens*, de P. *æruginosa*,

de *Proteus* — qui possèdent habituellement des propriétés gélatinolytiques et fibrinolytiques plus ou moins accusées ([2]) — se montrent également actifs vis-à-vis de la caséine.

Il semble bien qu'ils exercent sur cette dernière une double action :

Filtrats de	N° de filtrat.	Activité enzymatique (en unités) se traduisant par une zone d'éclaircissement.	Activité enzymatique (en unités) se traduisant par une zone de précipitation.
B. subtilis.	300	+10 — 30	+100 — 300
	306	+10 — 30	+100 — 300
	337	+30 — 50	500
	338	+10 — 30	+100 — 300
	341	+ 3 + 10	+ 50 — 100
	342	+ 3 — 10	+ 50 — 100
	343	+10 — 30	+100 — 300
	344	+10 — 30	300
S. marcescens.	365	+10 — 30	+100 — 300
	366	+ 3 — 10	— 50 — 100
P. æruginosa.	351	+50 —100	+500 —1000
	353	+10 — 30	+100 — 300
	354	+10 — 30	+100 — 300
	367	+30 — 50	-300 — 500
	368	+50 —100	+300 — 500
Proteus.	302	+10 — 30	+ 10 — 30
	330	+10 — 30	+ 50 — 100
	349	+10 — 30	+ 50 — 100
	350	+10 — 30	+ 50 — 100
	359	+10 — 30	+100 — 300
	363	+10 — 30	+ 30 — 50

une action lytique, qui se traduit par une zone d'éclaircissement et une action présurente qui entraîne l'apparition d'une zone d'opacification, à des dilutions auxquelles l'action lytique ne s'exerce plus.

Nos constatations mettent en évidence, une fois de plus, la multiplicité des enzymes présentes dans les filtrats de culture de nombreux germes et peut être susceptibles de jouer un jour un rôle intéressant dans la thérapeutique de diverses affections humaines ou animales.

(*) Séance du 15 mai 1961.

([1]) R. Richou, J. Pantaléon et Cl. Quinchon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1131; R. Richou, Mme R. Richou, Cl. Quinchon et J. Pantaléon, *Revue d'Immunologie*, 24, 1960, p. 496; R. Richou, *Bull. Acad. Méd.*, 144, 1960, p. 842.

([2]) R. Richou et R. Kourilsky, *Revue d'Immunologie*, 18, 1954, p. 140.

VIROLOGIE. — *Réactivation, au moyen du virus variolique actif, du virus vaccinal inactivé par la chaleur.* Note (*) de M. **Jean Vieuchange**, présentée par M. Pierre Lépine.

La possibilité de réactiver, au moyen de virus variolique actif, le virus vaccinal inactivé par la chaleur est mise en évidence. L'étude des conditions de cette réactivation est un moyen d'aborder le problème de la synthèse des virus.

La possibilité de réactiver, au moyen d'un virus actif, un virus inactivé par la chaleur a été démontrée pour le virus myxomateux chauffé et le virus du fibrome de Shope [Berry et Dedrick, 1936 ([1])], pour le virus vaccinal chauffé et le virus ectromélique actif [Hanafusa et coll., 1959 ([2])] et pour diverses souches de virus vaccinal entre elles [Fenner et coll., 1959 ([3])]. Nos expériences ([4]) ont porté sur la réactivation du virus vaccinal chauffé au moyen du virus variolique actif.

La souche de virus vaccinal était le neurovaccin [C. Levaditi et Nicolau, 1921 ([5])]. Caractérisée par son pouvoir pathogène à l'égard du Lapin, elle détermine l'apparition d'une encéphalite mortelle par inoculation intracérébrale. Elle est actuellement entretenue sur la membrane chorio-allantoïdienne de l'embryon de poulet.

La souche de variole [Boué et Baltazard, 1956 ([6])] a été constamment entretenue sur la membrane chorio-allantoïdienne de l'embryon de poulet. Cette souche est dépourvue de tout pouvoir pathogène pour le Lapin.

Technique. — *Inactivation du virus vaccinal.* — Des suspensions de membranes chorio-allantoïdiennes titrant environ 10^7 unités infectieuses (U. I. P.) par millilitre ([7]) étaient chauffées à 60°C pendant 15 mn. Plusieurs échantillons de ces suspensions chauffées ont été inoculés purs et aux dilutions 10^{-1} et 10^{-2} à la membrane chorio-allantoïdienne. Des passages des membranes ainsi inoculées ont été effectués aussi bien sur l'embryon de poulet (membrane chorio-allantoïdienne) que sur le Lapin (peau et cerveau) sans qu'il ait été possible de mettre en évidence un pouvoir infectieux à un degré quelconque.

Réactivation. — Les mélanges de virus vaccinal chauffé et de virus variolique actif étaient effectués immédiatement avant l'inoculation à la membrane chorio-allantoïdienne. Les membranes étaient prélevées le troisième jour après l'inoculation. La preuve de la réactivation était donnée : 1° par le caractère morphologique des papules développées sur les membranes inoculées avec le mélange de virus actif et de virus chauffé; 2° par passage de ces membranes au Lapin, par voie intracérébrale et d'autre part par un deuxième passage à la membrane chorio-allantoïdienne.

Expériences et résultats. — Les résultats de la réactivation de ces suspensions ont varié selon les concentrations respectives du virus variolique actif et du virus vaccinal chauffé.

Dans une première série d'essais, la quantité de virus vaccinal chauffé est restée fixe (suspension contenant avant l'inactivation environ 10^7 U. I. P./ml.); par contre, les quantités de virus variolique utilisées comme agent réactivant ont varié.

Pour un mélange d'une teneur de moins de 10 U. I. P. ou de quelques unités supérieures à 10 U. I. P. de virus variolique il ne se produisait aucune réactivation et de plus un certain degré d'interférence était observé.

Pour un mélange d'une teneur de $1,5.10^4$ U. I. P. de virus variolique par millilitre, les membranes étaient couvertes de lésions d'infiltration confluentes, sur les bords desquelles il était difficile de distinguer de très rares papules, les unes de type variolique, les autres de type vaccinal. Le passage de ces membranes par injection intracérébrale au Lapin a déterminé l'apparition d'une encéphalite vaccinale typique. Un passage du cerveau de deux lapins a été effectué sur la membrane chorio-allantoïdienne : pour aucune des dilutions utilisées (10^{-1} à 10^{-8}) et sur aucune des membranes inoculées (cinq par dilution), il n'a été observé de papule variolique; toutes les papules identifiables avaient un caractère typiquement vaccinal.

De plus, dans cet essai, les membranes inoculées avec le mélange originel ont servi à effectuer un passage sur la membrane chorio-allantoïdienne qui a permis d'obtenir la production de papules varioliques et de papules vaccinales typiques.

Pour un mélange d'une teneur de $1,5.10^6$ U. I. P. de virus variolique par millilitre, les lésions d'infiltration étaient confluentes et envahissaient toute la partie décollée de la membrane; toutefois la présence de quelques grosses papules vaccinales hémorragiques paraissait probable. Et le passage de ces membranes par voie intracérébrale au Lapin a déterminé l'apparition d'une encéphalite vaccinale.

Dans une seconde série d'essais, la quantité de virus variolique dans les mélanges est restée fixe et égale à $1,5.10^5$ U. I. P./ml. Cette quantité de virus variolique a été mise en présence de cinq concentrations différentes de virus vaccinal inactivé.

Pour un mélange effectué avec la dilution de 10^{-4} de la suspension originelle de virus vaccinal inactivé, il n'a été observé aucune réactivation. Le passage à la membrane chorio-allantoïdienne n'a permis de mettre en évidence que des papules varioliques. Le passage au cerveau du Lapin a été négatif.

Par contre, pour les dilutions 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} et 10^0 il y a eu réactivation nette du virus vaccinal chauffé. Il est à noter que sur les membranes inoculées directement avec le mélange contenant la dilution 10^{-1} de virus vaccinal chauffé, il a été possible d'observer à côté des papules vaccinales typiques et des papules varioliques, des papules blanches de dimension moyenne de type intermédiaire.

Conclusion. — Il est possible de réactiver, au moyen du virus variolique actif, le virus vaccinal inactivé par la chaleur, l'inoculation étant faite à la membrane chorio-allantoïdienne de l'embryon de poulet dont les cellules sont réceptives aux deux virus. Cette réactivation est facteur des concentrations respectives de virus variolique actif et de virus vaccinal chauffé. En outre, il a été observé sur certaines des membranes ayant reçu le mélange de virus actif et de virus vaccinal inactivé, à côté des papules vaccinales et des papules varioliques, des papules de type intermédiaire. La stabilité de ce type est à l'étude.

(*) Séance du 15 mai 1961.
(1) G. P. Berry et H. M. Dedrick, *J. Bact.*, 31, 1936, p. 50.
(2) H. Hanafusa, T. Hanafusa et J. Kamahora, *Biken's J.*, 2, 1959, p. 85.
(3) F. Fenner, I. H. Holmes, W. K. Joklik et G. M. Woodroofe, *Nature*, 183, 1959, p. 1340.
(4) Tous les essais ont été effectués avec l'aide technique de Mme J. Gruest et de Mlle E. de Lalun.
(5) C. Levaditi et S. Nicolau, *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 370.
(6) A. Boué et M. Baltazard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1176.
(7) Unités Infectieuse déterminant l'apparition d'une Papule : U. I. P.

(Service des Virus, Institut Pasteur.)

A 15 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1961.

(*Suite et fin.*)

Congrès géologique international. Association des Services géologiques africains. *Carte géologique internationale de l'Afrique*, feuille n° 3, au 500 000e, dressée par Louis Dubertret; 1 planche 111 × 73 cm (présentée par M. Pierre Pruvost).

Université d'État Lomonosof de Moscou. Section d'Histoire naturelle. Réunion d'études pour les sciences naturelles. *Istorija i metodologija estestvennykh nauk. I. Fizika.* (Histoire et méthodologie des sciences naturelles. I. Physique). Moscou, 1960; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Fizika gorenija i vzryva (Physique de la combustion et de l'explosion), par Lev Nikolaevitch Khitrin. Moscou, 1957; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Kours lektsii po teorii zvouka (Recueil de leçons sur la théorie du son), par Sergei Nikolaevitch Rjevkin. Moscou, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Fizitcheskie osnovy rentgenospektral'neykh issledovanii (Principes physiques de recherches par les spectres de Rœntgen), par Igor' Borisovitch Borovskii. Moscou, 1956; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Praktitcheskii kours rentgenostrouktournogo analiza. Tom II (Cours pratique d'analyse rœntgenostructurale), par Mikhail Aleksandrovitch Porai-Kochitz. Moscou, 1960; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Metody poljarografitcheskogo i amperometritcheskogo analiza (Méthodes d'analyse polarographique et ampèrométrique), par Evgenija Nikolaevna Vinogradova, Zoja Aleksandrovna Gallai et Zoja Mikhailovna Finogenova. Moscou, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Radiofizitcheskaja elektronika (Électronique radiophysique), par I. A. Kaptsov. Moscou, 1960; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Nekotorye matematitcheskie zadatchi neitronnoi fiziki (Quelques problèmes mathématiques de Physique neutronique), par E. S. Kouznetsov. Moscou, 1960; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Institut d'Énergétique. Faculté de Physique de l'Université Lomonosof de Moscou. *Tablitsy termodinamitcheskikh founktsii vozdoukha* (Tables des fonctions thermodynamiques de l'air), par A. S. Predvoditelev, E. V. Stoupotchenko, A. S. Plechanov, E. V. Samouilov et I. B. Rojdestvenskii. Moscou, 1959; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Roukovodstvo dlja laboratornykh rabot po elektrotekhnike i radiotekhnike (Manuel pour les travaux de laboratoire sur l'Électrotechnique et la Radiotechnique), par Mikhail Konstantinovitch Krylov. Moscou, 1959; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Acta universitatis Upsaliensis. 2. *Studies in quantitative organic microanalysis*, av WOLFGANG JOHANNES KIRSTEN. Thèse, Uppsala, Wretmans boktryckeri A. B., 1961; 1 fasc. 23 cm.

Les radiations atomiques et la vie, par P. ALEXANDER, traduit par H. MARCOVICH, in *Science et Techniques d'aujourd'hui*. Paris, Gauthier-Villars, 1960; 1 vol. 18 cm.

Introduction à l'Astrophysique : les étoiles, par JEAN DUFAY, in *Collection Armand Colin*, nº 352. Paris, Armand Colin, 1961; 1 vol. 16,5 cm (présenté par M. André Couder).

Thèses présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques, par RAYMOND HAMELIN. 1re thèse : *Étude des solutions organomagnésiennes mixtes*; 2e thèse : *Emploi des substances organiques comme modérateurs dans les réacteurs nucléaires*. Chartres, Imprimerie Durand, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Le problème de la Sala delle Asse (Lambris) (à Milan) de Léonard de Vinci, par ÉDOUARD MONOD-HERZEN. Communication faite à l'Académie des Beaux-Arts le 25 janvier 1961. Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. 27 cm.

Charles Laubry (1872-1960), par ROBERT WORMS. Paris, Masson, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Les grands problèmes des sciences. XII. *Leçons sur le champ fondamental*, par JEAN-LOUIS DESTOUCHES. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 24 cm.

Biologie médicale, vol. L, 1961, numéro hors série. *Trois aspects peu connus de l'œuvre et des relations de Georges Cuvier*, par GEORGES PETIT et JEAN THÉODORIDÈS. Paris, Éditions SPECIA; 1 fasc. 24 cm.

Les appareils de levage, par HELLMUT ERNST. Tome III : *Appareils spéciaux*, traduit de l'allemand par H. W. GUNTHER. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 27 cm.

Les satellites artificiels, par PAUL MULLER. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 19cm.

Embryos and Ancestors, by Sir GAVIN DE BEER. Third edition. Oxford, At the Clarendon Press, 1958; 1 vol. 22 cm.

The Sciences were never at war, by Sir GAVIN DE BEER. London, Edinburgh, Paris, Melbourne, Johannesburg; Toronto, New York, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Académie des Sciences de Georgie. Institut de Zoologie. *Ikrodovije klechtchi Grouzii* (Tiques ixodes de Géorgie), par NADEJDA IVANOVKA DJAPARIDZE. Tiflis, 1960; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Extraits de l'*Agronomie tropicale*, nº 3, 1959 et nº 1-5, 1960 : *Fertilité des sols des caféières en République centrafricaine*, par J. FORESTIER; nº 4, 1960 : *Influence du rayonnement infrarouge et du rayonnement solaire sur la teneur en azote minéral et sur quelques caractéristiques biologiques des sols*, par Y. DOMMERGUES; nº 5, 1960 : *Détermination biologique du pouvoir nutritif d'un sol par développement conditionné des microorganismes et dosage de l'oxygène qu'ils absorbent*, par G. BACHELIER; 3 fasc. 27 cm.

Extraits de *Geofisica e meteorologia*, vol. VIII, 1960, nºs 1 et 2: *Nouveaux essais de lutte contre le gel au moyen de coiffes individuelles*, par BERNARD PRIMAULT. *Des répercussions d'enveloppes de plastique sur le microclimat de la vigne*, par BERNARD PRIMAULT; 2 extraits 30 cm.

Colloque sur les recherches des Instituts français des sciences humaines en Asie, organisé par la Fondation Singer-Polignac à Paris, du 23 au 31 octobre 1959. Paris, Éditions de la Fondation Singer-Polignac, 1960; 1 vol. 27 cm (présenté par M. Roger Heim).

Classification et cartographie des sols. Observations à la suite du VII[e] *Congrès international de la science du sol*, par GEORGES AUBERT. Paris, Académie d'Agriculture de France, 1960; 1 feuille 21,5 cm.

Les virus, par PIERRE LÉPINE, in collection *Que sais-je ?*. Paris, Presses universitaires de France, 1961; 1 vol. 17,5 cm.

Précis de Toxicologie, Tomes I et II, par RENÉ FABRE et RENÉ TRUHAUT. Paris, SEDES, 1960; 2 vol. 24 cm.

Faculté des Sciences de Paris. *Séminaire de Mécanique analytique et de Mécanique céleste*, dirigé par MAURICE JANET. 3e année, 1959-1960; *Séminaire Schwartz*, 4e année, 1959-1960; *Séminaire de Théorie du potentiel*, dirigé par MARCEL BRELOT, GUSTAVE CHOQUET et J. DENY, 3e année, 1958-1959; *Séminaire Paul Dubreil, Marie-Louise Jacotin et Charles Pisot*, 13e année 1959-1960. *Algèbre et théorie des nombres*, fasc. 1 [Exposés 1 à 10], fasc. 2 [Exposés 11 à 24]. Paris, Secrétariat mathématique, 1960 et 1961; 5 fasc. 27 cm.

École Normale Supérieure. *Séminaire Henri Cartan*, 12e année, 1959-1960. *Périodicité des groupes d'homotopie stables des groupes classiques d'après Bott.* Fasc. 1 [Exposés 1 à 9], 2e édition corrigée et Fasc. 2 [Exposés 10 à 18], 2e édition corrigée. Paris, Secrétariat mathématique, 1961; 2 fasc. 27 cm.

Klimatologie der Schweiz. C. Lufttemperatur, von M. SCHÜEPP. 1, Teil. Herausgegeben von der *Schweizerischen Meteorologischen Zentralanstalt.* Zurich, City-Druch A. G., 1960; 1 fasc. 30 cm.

Die klimatischen Verhältnisse der Schweiz in den letzten 50 *Jahren*, von JEAN LUGEON, M. SCHÜEPP und H. UTTINGER. Sparatdruck aus *Wasser-und Energiewirtschaft*, 1960, n° 8-10. Zurich, Schweizerische Meteorologische Zentralanstalt; 1 fasc. 29,5 cm.

Ueber den Einfluss des Aufstellungsortes auf die Angaben des Kugelpyranometers-Bellani, von J. C. THAMS. Milano, *Geofisica pura e applicata*, Bd 45 (1960-1961); 1 fasc. 24 cm.

Le lever du Soleil dans l'ionosphère et ses répercussions sur la propagation des ondes longues, par JEAN RICKER. Extrait de *Geofisica pura e applicata.Milano*, vol. 46 (1960-1961). Zurich, Institut suisse de Météorologie; 1 fasc. 24 cm.

Extraits de *Sols africains*, vol. V, n° 1 : *Étude de la stabilité structurale de quelques sols ferrallitiques de République centrafricaine*, par J. BOYER et A. COMBEAU; vol. V, n° 2 : *Effet résidual de la submersion sur la structure du sol* (*mise en évidence à l'aide de l'indice d'instabilité structurale de S. Henin*), par J. MAYMARD et A. COMBEAU Paris, Office de la Recherche scientifique et technique outre-mer; 2 fasc. 24 cm.

Jac. Berzelius. Lettres, par H. G. SÖDERBAUM. Supplément 3, édité par ARNE HOLMBERG. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri A. B., 1961; 1 vol. 23 cm (en langues française et suédoise).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 MAI 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **René Garnier** signale la présence de M. **Vaclav Hlavaty**, Professeur à « Indiana University », Bloomington, États-Unis. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Hans Stille** adresse en hommage à l'Académie deux fascicules intitulés : 1° *Die Umrahmungsgebiete des Pazifischen Ozeans*; 2° *Die zirkumpazifische Serotektonik als derzeitiger Schlussakt im Entwicklungsgange des Zirkumpazifikums.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Jean Torlais. *Un esprit encyclopédique en dehors de « l'Encyclopédie ». Réaumur, d'après les documents inédits.* Édition revue et augmentée.

2° Jean Théodoridès. *Jacquemont et les savants de son époque. — Le physiologiste Magendie jugé par Stendhal. — Une lettre inédite de Van't Hoff à un zoologiste français.*

3° Georges Petit et Jean Théodoridès. *Quatre lettres inédites de Darwin à des savants français.*

4° *Contribution à l'étude de la végétation de la région de Nîmes (Gard)*, par Jean-Paul Barry (Thèse, Paris).

5° *Magnetic amplifier in Japan,* edited by Jiro Yamaguchi.

6° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Geomagnetizm i aeronomija.* Tom I, n° 1. — *Voprosy ikhtiologii,* Tome I, n° 1.

ÉLECTIONS, COMMISSIONS, DÉLÉGATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Louis Antoine** est élu Correspondant pour la Section de Géométrie en remplacement de M. *Henri Milloux*, élu Membre non résidant, et MM. **Hilbrand Boschma** et **Henri Heim**

de Balsac, Correspondants pour la Section de Zoologie, en remplacement de MM. *Ross Granville Harrison* et *Constantin Davydoff*, décédés.

Par la majorité des suffrages, MM. **Paul Montel**, **Louis Leprince-Ringuet** pour la Division des sciences mathématiques et physiques; **Pierre-Paul Grassé**, **Georges Chaudron** pour la Division des sciences chimiques et naturelles; **Armand de Gramont**, **Jacques Duclaux** pour la section des Académiciens libres, sont élus membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place d'Académicien libre vacante par la mort de M. *Albert Pérard*.

M. **Léon Binet** est désigné pour représenter l'Académie à la Session extraordinaire et à la V[e] Session ordinaire de l'Assemblée générale du **Conseil des organisations internationales des sciences médicales** (C.I.O.M.S.), qui se tiendront à Paris, les 6 et 7 octobre 1961.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques pour une cheminée déversante à étranglement avec influence de la hauteur de chute dans le cas d'une turbine munie d'un régulateur.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Méthode pour l'étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal pour une cheminée d'équilibre à étranglement associée à une turbine commandée par un régulateur en tenant compte de l'influence de la hauteur de chute.

Dans une Note récente [1], nous avons étudié les manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal dans le cas d'une chambre d'équilibre déversante à étranglement, en tenant compte de l'influence des variations de la hauteur de chute dues aux oscillations du plan d'eau, les manœuvres considérées consistant dans l'ouverture ou la fermeture d'un simple orifice. Dans la présente Note, nous envisageons le cas où les manœuvres concernent l'arrêt ou la mise en route, supposés instantanés, d'un groupe hydroélectrique muni d'un régulateur. Nous supposons que celui-ci maintient constante la valeur du produit QH du débit Q par la hauteur de chute effective H agissant sur les turbines, compte tenu de la perte de charge dans l'étranglement.

Les hypothèses et la succession des opérations demeurent les mêmes que dans notre Note précédente.

1. Entre l'instant o où finit le déversement et l'instant t_1 où la vitesse w négative, est maximale en valeur absolue, rien ne change vis-à-vis du cas précédent; en particulier la courbe AOA_1, demeure identique.

2. A l'instant t_1, la turbine fonctionne et les équations deviennent

$$\left(v + \frac{2r}{h_0}\right)\frac{dv}{dz} - \frac{v}{h_0} + z - p - r = 0,$$

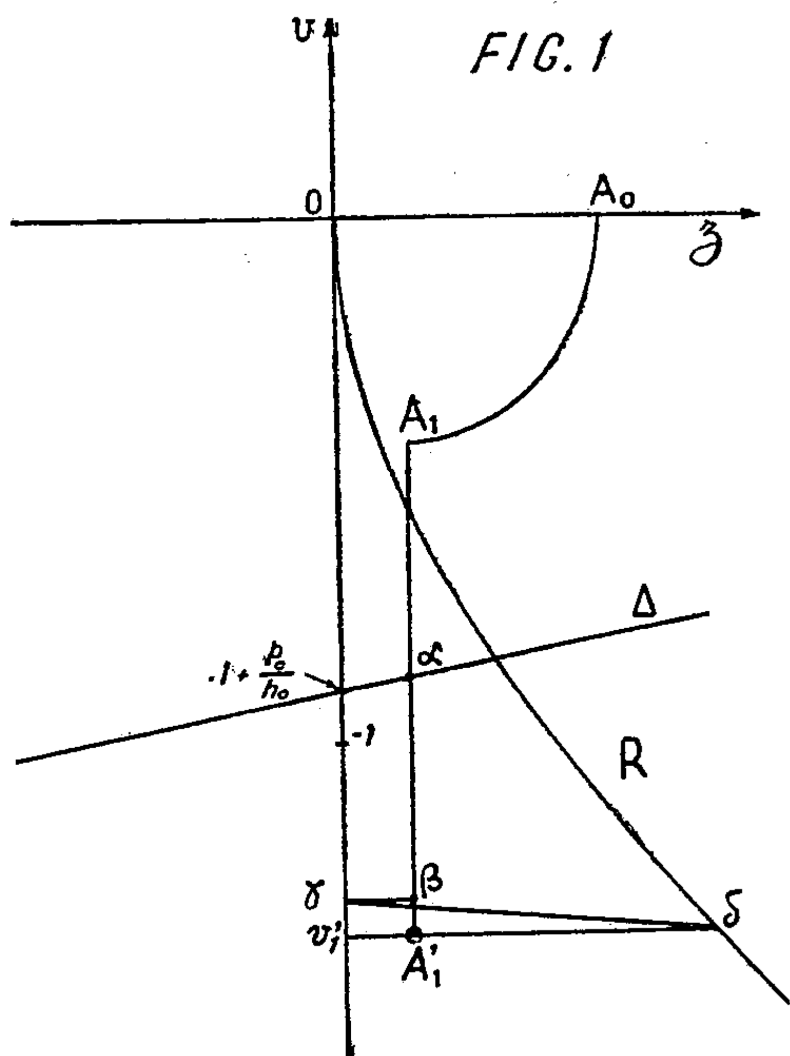
$$w = v + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0} + \frac{r}{h_0},$$

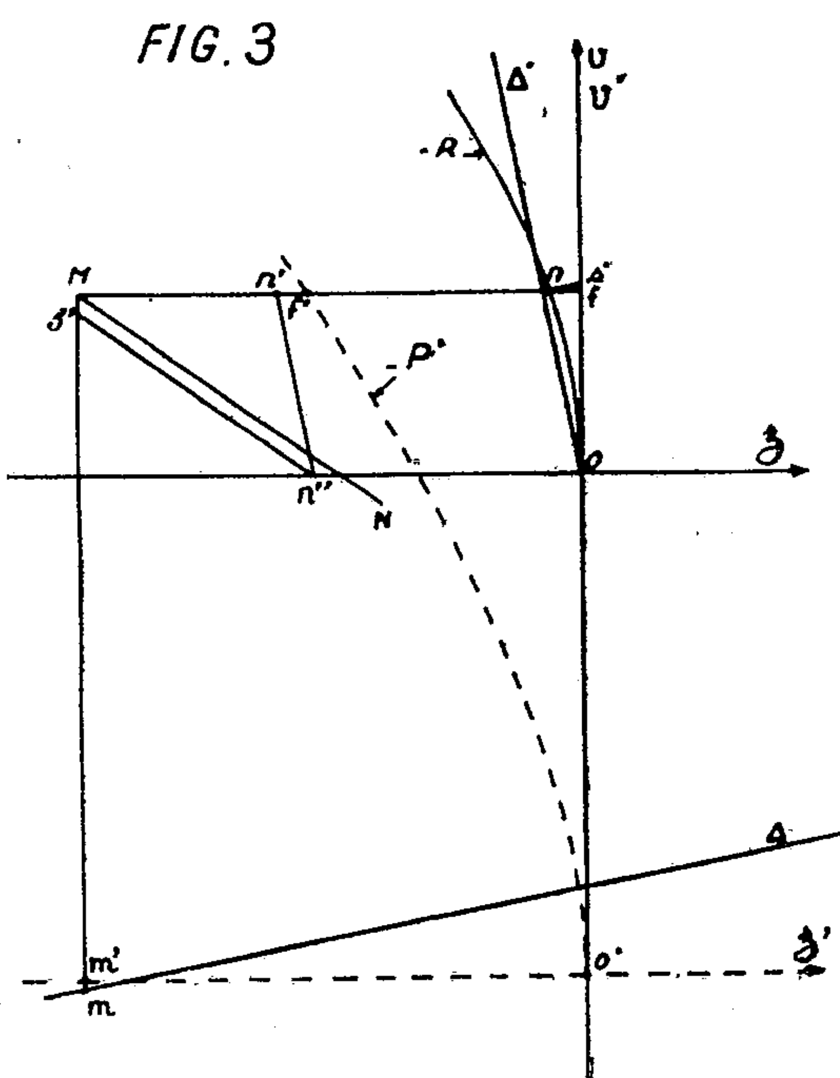
$$p = p_0 w^2 = p_0\left(v + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0} + \frac{r}{h_0}\right)^2, \qquad r = r_0 v^2.$$

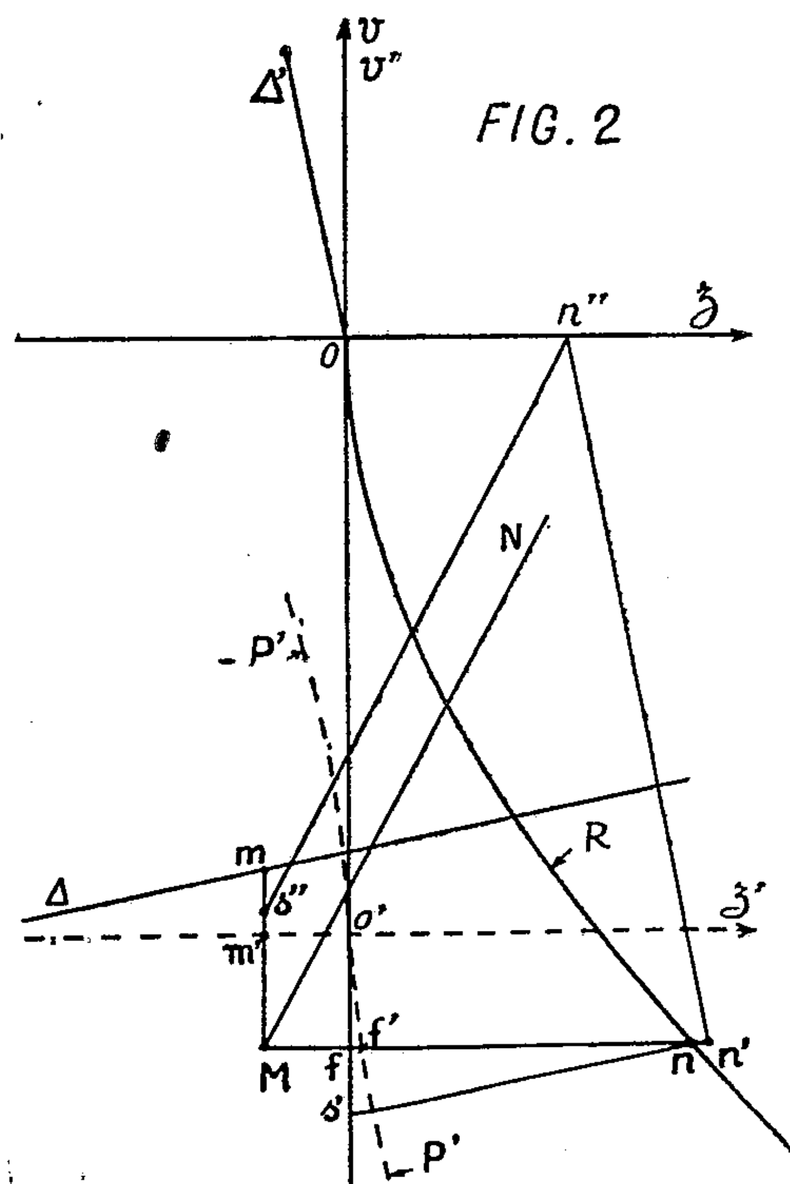
Le point de fonctionnement tombe de $A_1\,(z_1, v_1)$ en $A'_1\,(z'_1 = z_1, v'_1)$ dont l'ordonnée est

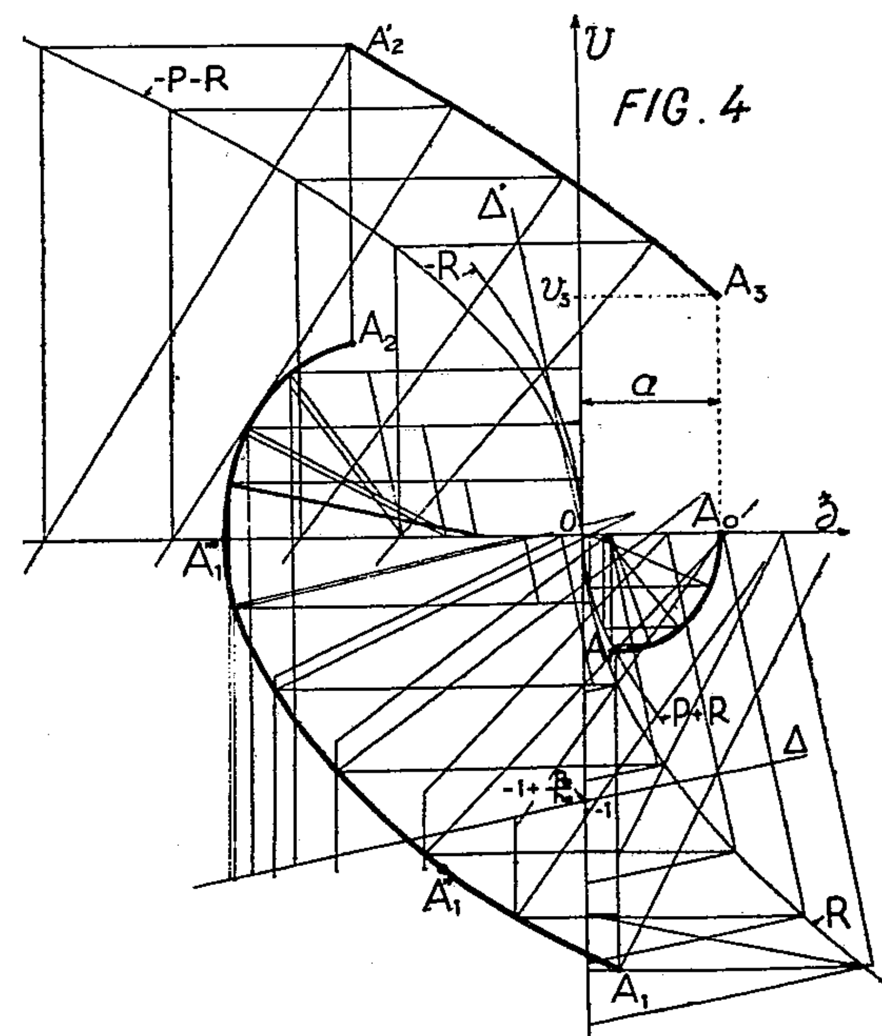
$$v'_1 = v_1 - 1 + \frac{z_1}{h_0} + \frac{p_0}{h_0} - \frac{r'_1}{h_0}.$$

La détermination de v'_1 peut se faire en résolvant une équation du second degré ($r'_1 = r_0 v'^2_1$) ou au moyen d'une construction graphique indiquée sur la figure 1.









Pour construire la normale MN en M, tant que w et v restent négatives (*fig.* 2) on utilise la méthode suivante :

— On trace sur le graphique deux droites rectangulaires Δ et Δ' d'équations

$$v = -1 + \frac{z}{h_0} + \frac{p_0}{h_0} \qquad \text{pour } \Delta,$$
$$v = -h_0 z \qquad \text{pour } \Delta',$$

et les paraboles R, — R, P + R, — P — R, d'équations

$$z = \pm r_0 v^2 \quad \text{pour R} \quad \text{et} - \text{R}$$
$$z = \pm (p_0 + r_0) v^2 \quad \text{pour P + R et} - \text{P} - \text{R}.$$

— On trace sur un calque deux axes rectangulaires $z'O'v'$ et deux paraboles P' et — P' d'équations $z' = \pm p_0 v'^2$.

— L'horizontale de M coupe Ov en f et R en n.

— On mène ns' parallèle à Δ ce qui donne $fs' = r/h_0$.

— On porte sur la verticale de M, au-dessous du point m où elle coupe Δ, une longueur $mm' = fs'$; on a $m'M = |w|$.

— On superpose le calque au graphique et l'axe $O'v'$ à l'axe Ov de telle sorte que l'axe $O'z'$ passe par m'.

— A droite de n, on porte horizontalement $nn' = ff' = p$, f' désignant l'intersection de P' et de l'horizontale de M.

— On mène $n'n''$ parallèle à Δ'.

— Au-dessus de M on porte verticalement une longueur $Ms'' = 2fs' = 2r/h_0$.

— La normale MN est parallèle à $n''s''$.

Cette construction fournit la tangente en A'_1 qu'on assimile elle-même au départ de la courbe (z, v) le rayon de courbure en A'_1 étant très grand (*fig.* 4).

Au-delà du point A''_1 où $m'M = w = 0$, la vitesse w devient positive et l'équation des forces vives devient

$$\left(v + \frac{2r}{h_0}\right)\frac{dv}{dz} - \frac{v}{h_0} + z + p - r = 0.$$

La construction demeure inchangée dans ses grandes lignes mais on utilise maintenant la parabole — P' du calque et l'on porte $nn' = ff'$ à gauche de n.

En A'''_1, la courbe (z, v) coupe Oz, avec une tangente verticale et v s'annule. Au-dessus de A'''_1, les équations deviennent, v étant positif :

$$\left(v - \frac{2r}{h_0}\right)\frac{dv}{dz} - \frac{v}{h_0} + z + p + r = 0,$$
$$w = v + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0} - \frac{r}{h_0},$$
$$p = p_0 w^2 = p_0\left(v + 1 - \frac{z}{h_0} - \frac{p_0}{h_0} - \frac{r}{h_0}\right)^2.$$

La construction de la normale MN en N (*fig.* 3) subit les modifications suivantes :

— Le point n est l'intersection de l'horizontale de M et de la parabole — R.

— La longueur $mm' = fs'$ est portée au-dessus de m.

— $nn' = ff' = p$, donné par la parabole — P' du calque reste à gauche de n.

— $Ms'' = 2fs'$ est porté au-dessous de M.

La vitesse w est maximale pour $dw/dz = 0$:

$$dz = (h_0 - 2r_0 v)\, dv$$

de telle sorte qu'au point correspondant $A_2(z_2, v_2)$ la courbe (z, v) est tangente à l'une des paraboles de la famille

$$z + \lambda = h_0 v - r_0 v^2,$$

ce qui permet de déterminer facilement A_2.

3. A l'instant t_2 correspondant à A_2, intervient la fermeture complète instantanée du débit de la turbine et les équations deviennent

$$v\frac{dv}{dz} + z + p + r = 0,$$

$$w = v, \qquad p = p_0 w^2 = p_0 v^2, \qquad r = r_0 v^2.$$

Le point de fonctionnement saute en A'_2 de coordonnées

$$z'_2 = z_2, \qquad v'_2 = v_2 + 1 - \frac{z_2}{h_0} - \frac{p_0}{h_0} - \frac{r_2}{h_0}.$$

La construction au-delà de A'_2, par la méthode classique donne (*fig.* 4) le point $A_3(a, v_3)$ et, par suite, le débit

$$Q_3 = f W_3 = v_3 Q_0$$

qui arrive dans la chambre à l'instant où le déversement commence sur le seuil, de cote a, en grandeur relative.

4. Comme nous l'avons montré ([2]), la durée θ du déversement et le volume Ω_d déversé sont donnés par

$$\frac{\theta}{T} = \frac{1}{2\pi\sqrt{a(p_0 + r_0)}} \operatorname{arc\,tg} v_3 \sqrt{\frac{p_0 + r_0}{a}},$$

$$\frac{\Omega d}{Q_0 T} = \frac{1}{4\pi(p_0 + r_0)} \operatorname{Log}\left[1 + \frac{p_0 + r_0}{a} v_3^2\right], \qquad \text{avec} \quad T = 2\pi\sqrt{\frac{LF}{gf}}.$$

Remarque. — Nous avons montré ([3]), que dans le cas de l'étranglement, l'instant où $|W|$ est maximal ne correspond pas rigoureusement à la manœuvre la plus dangereuse : en pratique, on peut négliger cet élément correctif, comme nous l'avons fait, tout en obtenant une bonne approximation.

(*) Séance du 24 mai 1961.

([1]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2339.

([2]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 338.

([3]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 932.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Réponse aux observations critiques de D. J. Johansen relatives à mon essai de classification embryogénique.* Note (*) de M. **René Souèges.**

Certains jugements portés par Johansen sur mon système embryogénique, à l'occasion de la publication de son Ouvrage d'Embryologie des plantes supérieures, ne pouvaient s'appuyer que sur des données pour la plupart fort incomplètes. Aujourd'hui, on peut, après de nouvelles recherches, dégager toute la signification des critiques formulées et approcher de beaucoup plus près la vérité.

Le savant américain Donald Alexander Johansen a publié, en 1950, un magnifique Ouvrage de renommée mondiale, ayant pour titre *Plant Embryology* et, pour sous-titre *Embryogeny of the Spermatophyta.* Au sujet des Angiospermes, l'auteur, tout en rendant justice, de la manière la plus flatteuse, à mes travaux auxquels il fait une grande part dans sa documentation, n'admet pas mon mode de classement des types embryonomiques, qu'il considère en général comme trop compliqué, et porte, sur ce sujet tout particulièrement, certains jugements défavorables. Aujourd'hui, après 10 années, je puis fournir, en cette dernière matière, des éclaircissements suffisants pour répondre à ces critiques et faire connaître la vérité, dans toute sa simplicité.

D'après D. A. Johansen :

1° *La classification que j'ai proposée* (1) *serait d'une application peu pratique et il serait difficile d'y introduire une espèce nouvellement examinée.*

Réponse. — En effet, notre système, pour être aisément mis en pratique, demande certains efforts, une connaissance préalable des bases sur lesquelles il repose. D'autre part, il ne recherche nullement l'utilité exclusive comme but suprême; il repousse toutes données conduisant à une classification purement artificielle et s'efforce de construire rationnellement sur les assises profondes fournies par les quatre lois primordiales du développement. En attendant, il ne peut être qu'un essai, un outil de travail destiné à guider les chercheurs dans les arcanes du transformisme.

Quant à l'introduction dans son sein d'une espèce nouvelle, elle sera fort aisée si l'on dresse le *tableau récapitulatif* des lois embryogéniques, qui conduira automatiquement à la série, à la sous-série, au groupe, au mégarchétype et aux cadres réservés aux familles; si l'on applique, ensuite, le « Principe de la correspondance des formes » qui indiquera la période et montrera comment les quatre lois embryogéniques, celle des dispositions surtout, établies à partir de l'œuf, se trouvent reproduites à partir de sa fille, de sa petite-fille, de son arrière-petite-fille, etc.

2° *La base quintuple* (sans aucun doute celle des deux séries A et B et des trois sous-séries de la série C) *serait une source de confusion, jetant le trouble dans les esprits.*

R. — Il ne peut y avoir confusion si l'on tient compte : 1° des six catégories de tétrades, A_1 et A_2, B_1 et B_2, C_1 et C_2, qui commandent les séries et sous-séries; 2° de la succession des tétrades *première, deuxième, troisième*, etc., qui se constituent, à la première génération aux dépens de l'œuf, à la deuxième génération aux dépens de la cellule apicale *ca*, à la troisième génération aux dépens de *cc*, fille de *ca*, etc., ces tétrades successives étant toujours engendrées par deux éléments superposés résultant de la division transversale de l'œuf d'abord, puis de *ca* sa fille supérieure, puis de *cc*, sa petite-fille, etc.

3° *La séparation des séries* A *et* B *prête à controverse. Trop d'importance est accordée à l'orientation oblique de la paroi dans la cellule terminale; il y aurait des variations entre les directions, verticale et oblique.* Et, à l'appui de son objection, Johansen ajoute qu'*il est significatif qu'aucun exemple n'ait été cité pour la série* B' *dans la deuxième grande division.*

R. — En effet, il y a des cas où, au moment de la constitution de la tétrade, il n'est pas possible de se prononcer sur la direction verticale ou oblique de la paroi de segmentation dans la cellule apicale. Mais ce qui tire d'embarras, ce sont les suites immédiates de cette division qui préside à la séparation de deux blastomères foncièrement *hétérodynames.* La première manifestation de cet hétérodynamisme, c'est-à-dire du partage inégal des potentialités constructives, est la disposition en tétraèdre des quatre éléments produits à la génération suivante; la deuxième manifestation qui découle de la précédente est la différenciation, au sommet, d'une cellule épiphysaire, mère de l'épicotyle; la troisième manifestation est celle de la constitution de la partie cotylée *sensu stricto* à laquelle contribuent trois blastomères ayant valeur de quadrants dont deux sont frères et le troisième cousin des deux autres.

Enfin on peut ajouter que, en 1952 et 1953, ont été rencontrés deux exemples, celui du *Tribulus terrestris* L. ([2]) et celui du *Zygophyllum Fabago* L. ([3]), qui ont pu prendre place dans la deuxième période, série B', t dans une case correspondant à celle de l'archétype du *Geum urbanum* de la première période.

4° *Les séries* A *et* B *pourraient peut-être être réunies en une série* (consolidated into one series), *avec deux sous-séries comme cela a été fait avec les sous-séries de la série* C, *puisque les différences sont de même degré.*

R. — Les séries A et B doivent rester séparées. On pourrait, en effet, établir, dans l'une et l'autre, deux sous-séries, mais pas de même degré, car les différences qui déterminent la séparation des sous-séries dépendent de la direction longitudinale ou transversale de la cloison dans la cellule inférieure de la tétrade. Or, en A et B, ces différences apparaissent dans la

tétrade *première*, engendrée par l'œuf, tandis que, dans la série C, elles se produisent dans la tétrade *seconde* issue de la cellule apicale, par conséquent à un degré différent, supérieur d'une génération cellulaire.

Deux sortes de variantes ont été cependant proposées, en 1941 ([4]), dans les deux séries A et B, celle des variantes A_1 et B_1 en premier lieu qui est celle qui caractérise les Proarchétypes dont il a été question déjà, et, en second lieu, celle des variantes A_2 et B_2, comparables, les premières, à celles des onzième et treizième groupes de la série C′, les autres aux douzième et quatorzième groupes.

Cette séparation a été, jusqu'ici, jugée prématurée, un trop grand nombre d'espèces parmi celles qui ont été examinées, offrant à la fois des tétrades, soit en A_1 et A_2, soit en B_1 et B_2. On en trouve des exemples dans les familles nettement éloignées les unes des autres dans la classification. Il en est ainsi, pour ce qui est des tétrades en A_1, chez le *Daphne Mezereum* L., parmi les Apétales, chez le *Tilia platyphyllos* Scop., parmi les Dialypétales, chez le *Lamium purpureum* L., le *Bryonia dioica* Jacq., le *Valerianella olitoria* Poll. parmi les Gamopétales; pour ce qui regarde les tétrades en B_1, chez le *Rhamnus Frangula* L. dans les Dialypétales, chez l'*Adoxa Moschatellina* L., dans les Gamopétales. Toutes ces espèces ont été comprises parmi les Types irréguliers, avec formes aberrantes dans l'une ou l'autre des deux catégories de leurs tétrades.

5° *Il n'a été tenu compte, dans mon système que d'espèces examinées par moi-même, pas même de toutes. Il est regrettable que je n'aie pas eu confiance dans les études embryologiques faites par les autres observateurs.*

R. — En général, je me suis trouvé en présence de résultats incomplets. On reconnaîtra qu'il était difficile d'en faire état, qu'on ne peut tabler pour faire du sérieux que sur des travaux nous renseignant sur la marche rigoureuse de la segmentation, ayant suivi très exactement la filiation cellulaire et dressé un tableau récapitulatif complet des lois du développement. Toutes observations fragmentaires conduisent à des comparaisons boiteuses et exposent à des erreurs regrettables, qu'on ne peut sur l'heure combattre et dissiper.

6° *Le système adopté embrassant seulement les espèces dont le développement est fixé selon des lois rigides, aucune place n'a été prévue pour recevoir les espèces classées parmi les Types par superposition ou les Types irréguliers.*

R. — Pour ce qui est des Types par superposition les exemples qui en ont été donnés prouvent nettement qu'ils obéissent à des lois dont les formules ont été rapportées ici même, dans une Note précédente ([5]). Grâce à ces lois, les tétrades qui commandent les séries, les sous-séries et les groupes embryogéniques d'une part et, d'autre part, les mégarchétypes peuvent être nettement définis et conduisent automatiquement à la case, c'est-à-dire à la famille à laquelle le type en question peut être rattaché.

Pour ce qui regarde les Types irréguliers reconnaissons tout d'abord qu'il y a des degrés dans l'irrégularité. Nous avons, en premier lieu, distingué des types chez lesquels le développement obéit à des règles réelles mais variables avec les individus, en second lieu des formes chez lesquelles on ne peut définir aucune régularité. Dans le premier cas, le type considéré viendra se ranger dans différents groupes dépendant de l'enchaînement des formes qui se dégage des variations individuelles observées; tel est le cas de certains *Solanum*, dans la première période ou du *Chelidonium majus* L. dans la seconde période. Dans le deuxième cas, le type foncièrement irrégulier peut parfois offrir des exemples plus ou moins réguliers permettant de l'apparenter à un type régulier ou bien se rattacher à des constructions d'un type géométrique de clivage en étroit rapport avec celui d'un type embryogénique bien défini. Tel est l'exemple des *Adonis* [6], chez lesquels se reconnaît un type géométrique spiralé paraissant résulter d'un type géométrique orthoradial ou linéaire qui aurait subi une sorte de torsion selon l'axe de symétrie; grâce à cette circonstance, les *Adonis* ont pu être apparentés à l'archétype des *Myosurus minimus*. Mais, dans d'autres cas, qui, il faut le reconnaître, ne se sont pas montrés très nombreux, aucun rapport certain ne peut être établi entre les formes observées chez une espèce donnée et celles plus ou moins régulières d'une autre espèce. Si, d'après le nombre croissant des éléments constitutifs du corps, on dispose en une série continue les proembryons rencontrés, aucune règle n'apparaît dans la marche de la segmentation, aucune hypothèse quelque peu fondée ne peut être émise sur la généalogie et les destinées des blastomères.

7° *Il n'y a pas d'équivalent du « Piperad Type » dans mon système. Cependant il est certain que le cloisonnement vertical constant du zygote est aussi significatif que la segmentation transversale plus habituelle*, écrit Johansen.

R. — Déjà, dans la Note précédente relative aux Types irréguliers [7] le cas de la segmentation verticale a été envisagé et considéré comme représentant le premier degré d'irrégularité. Le « Piperad Type » de Johansen a ainsi trouvé sa place bien marquée à la base de l'échelle des complications des formes embryonnaires.

Il est bon de faire remarquer qu'une cloison verticale stricte, partageant très rigoureusement les potentialités de l'œuf, aboutirait nécessairement à la génération de deux embryons jumeaux dont l'un avorterait très tôt. Un pareil cas de diembryonie comportant très exactement ce même mode d'origine des deux formes, n'a, à ma connaissance, jamais été rencontré.

8° *L'auteur du système semble croire que les Types par superposition et les Types irréguliers sont la conséquence d'hybridations.*

R. — C'est une hypothèse, la seule plausible, car le développement de l'embryon ne peut être déterminé que par des forces dépendant essentiellement de facteurs intrinsèques, héréditaires. Ceux-ci sont les seuls qui puissent entraîner la différenciation des caractères les plus profonds apparaissant aux premières étapes de la vie, tout de suite après la fécondation. D'ailleurs, chez les Angiospermes, la protection du jeune individu est particulièrement assurée contre toutes influences extérieures, puisqu'il se développe au sein d'un ovule solidement tégumenté et à l'intérieur d'un ovaire clos par définition. Parmi les agents extérieurs qui pourraient intervenir, il faudrait peut-être faire une place aux forces trophiques de nutrition, mais l'exemple des *Fragaria* ([8]) que j'ai envisagé, en 1935, montre que la culture intensive ne modifie en rien les lois du développement chez cette plante.

L'intervention des agents héréditaires est universellement reconnue dans toutes sortes d'hybridation. On obtient des races mélangées provenant d'œufs différents, c'est-à-dire d'œufs produits par des gamètes qui appatiennent à des plantes différentes. Il y a *métissage* quand les deux plantes sont de même espèce, *hybridation* quand elles sont d'espèces différentes. Celle-ci est dite alors interspécifique, mais elle peut aussi être intergénérique, entre espèces ou genres plus ou moins éloignés. « On peut aussi extraire des hybrides dérivés parfaitement et indéfiniment féconds. Considérons par exemple l'hybride du Blé cultivé (*Triticum sativum*) et de l'Égylope ovale (*Ægilops ovata*), hybride connu sous le nom d'Égylope triticoïde (*Ægilops triticoides*). Il est stérile par lui-même. Mais, fécondé par le pollen du Blé cultivé, il donne un hybride dérivé désigné sous le nom d'Égylope épautriforme (*Æ. speltæformis*); celui-ci est fécond par lui-même et, chose remarquable, ses générations successives offrent dans leurs caractères un degré de constance et de fixité, comparable à celui d'une espèce ordinaire » (Ph. Van Tieghem) ([9]).

9° *La superposition est fondamentalement en contradiction quand elle s'applique aux lois embryonomiques. On ne peut concevoir comment deux séries divergentes de lois peuvent agir simultanément chez un même individu.*

R. — Il suffit de faire simplement remarquer qu'il n'y a pas simultanéité dans les types par superposition, mais *substitution.* Celle-ci s'exerce à diverses étapes du développement et chez des individus différents; en outre, elle ne met pas en jeu les quatre grandes lois embryogéniques en même temps, de sorte que les processus de superposition ne sont pas simultanés mais au contraire successifs. Les tableaux comparatifs qui ont été dressés dans une Note précédente fournissent la démonstration évidente de ces processus de superposition ([5]).

D'autre part, il faut bien admettre *a priori* que toute simultanéité est impossible, une cloison est verticale, horizontale ou bien oblique et ne pourrait être à la fois, simultanément, orientée dans les trois directions.

Il y a là, à la base, dans la segmentation, une impossibilité matérielle qui ne pourrait se retrouver dans tous les autres stades du développement; la succession ou la substitution donnent seules l'explication suffisante et satisfaisante de la superposition.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 2e fasc., 10, 1939, Hermann, Paris.

(2) R. Souèges, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1817.

(3) R. Souèges, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 316.

(4) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 88, 1941, p. 602; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2532.

(5) R. Souèges, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2650.

(6) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 59, 1912, p. 474.

(7) R. Souèges, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3167.

(8) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 82, 1935, p. 458.

(9) Ph. Van Tieghem, *Traité de Botanique*, 1891, p. 1031, F. Savy, Paris.

(Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Action d'un extrait antéhypophysaire thyréostimulant sur la maturation des ovaires de l'Anguille femelle* (Anguilla anguilla *L.*). Note de (*) M. **Maurice Fontaine.**

Des séries prolongées d'injections d'un extrait antéhypophysaire thyréostimulant à des anguilles femelles entraînent une élévation significative du rapport gonosomatique, du diamètre ovulaire et du rapport du poids de l'hypophyse au poids du corps, élévation plus prononcée à la température de 20° qu'à celle de 13 à 16°.

Depuis que fut obtenue expérimentalement la maturité sexuelle de l'Anguille mâle ([1]), de nombreux auteurs ont tenté, sans succès, de réaliser celle de l'Anguille femelle. Nous apportons ici une contribution à la solution de ce problème en signalant qu'un extrait antéhypophysaire thyréostimulant (T. S. H.) entraîne une notable évolution des gonades femelles.

Déjà nous savions que la transformation d'Anguille jaune femelle en Anguille argentée, correspondant à une étape limitée de la maturation génitale, s'accompagne en eau douce d'une activation de la thyroïde ([2]). Étienne ([3]) avait constaté que la maturation génitale des jeunes anguilles mâles, sous l'action des prolans extraits de l'urine de femme enceinte, est associée à une activation de la thyroïde ([4]). Ces résultats nous ont conduit à rechercher quelle était l'action d'une préparation antéhypophysaire de Mammifère, dite hormone thyréotrope, sur les ovaires de l'Anguille femelle argentée.

Pour cela, quatre lots de 12 anguilles provenant de la Somme, en septembre, et dont les poids oscillaient entre 270 et 450 g, ont été ainsi répartis : deux dans des bacs dont la température de l'eau (douce) a oscillé, pendant la durée de l'expérience, de 13 à 16°, deux dans des bacs à température constante de 20°. A chaque température, un lot était gardé comme témoin; les individus de l'autre lot reçurent des injections de T.S.H. (Organon) au rythme suivant : une injection quotidienne de 5,5 unités U. S. P. pendant 10 jours, puis ensuite trois fois par semaine pendant trois semaines. Cinq jours après la dernière injection, les animaux étaient sacrifiés. Les rapports gonosomatiques déterminés expriment le rapport poids organes génitaux/poids corporel $\times 10^2$. Les valeurs exprimant les rapports hypophyse/poids du corps représentent le poids hypophyse/poids du corps $\times 10^2$. Les diamètres des ovules sont exprimés en microns.

En ce qui concerne les anguilles gardées à la température la plus basse, les individus injectés présentaient des nageoires pectorales très noires, contrastant avec celles des témoins, beaucoup plus pâles, et un certain nombre étaient nettement exophtalmes. Le rapport gonosomatique, de $1,50 \pm 0,06$ chez les anguilles normales du lot témoin, s'élevait à $2,19 \pm 0,17$ chez les anguilles ayant reçu la T. S. H., soit une augmentation

de 43 % (différence hautement significative), et le rapport du poids de l'hypophyse au poids du corps, de 6,29 ± 0,10 pour les témoins, devenait 6,62 ± 0,30 chez les injectés.

Chez les anguilles à la température de 20°, les modifications de la morphologie externe signalées ci-dessus étaient très nettes. Un épaississement de la peau et l'exophtalmie étaient particulièrement marqués. Le rapport gonosomatique, de 1,18 ± 0,10 chez les témoins, est passé à 2,01 ± 0,06 chez les injectés, soit une augmentation de 57 %, hautement significative, le diamètre ovulaire passant de 167 ± 2,23 à 207 ± 6,63, accroissement hautement significatif ($p < 0{,}001$) qui représente une augmentation de volume de l'ordre de 90 %, nettement plus élevée que l'accroissement pondéral de l'ovaire. Il y a donc bien une maturation de l'ovaire, qu'il est peu vraisemblable d'attribuer uniquement aux faibles quantités d'hormones gonadotropes hypophysaires contaminant la T. S. H., étant donné l'insuccès complet obtenu jusqu'ici par divers auteurs avec ces hormones dans le cas de l'Anguille femelle, et notamment les résultats négatifs de Christensen, Bruun et Hemmingsen ([6]) après l'administration de 1000 U. I. d'hormone gonadotrope antéhypophysaire, chaque semaine, pendant quatre mois. Le rapport du poids de l'hypophyse au poids du corps passait de 5,65 ± 0,29 à 6,79 ± 0,40, augmentation significative qui suggère une participation de l'hypophyse à cette évolution vers la maturité génitale. En effet, chez les Saumons comme chez d'autres représentants de Vertébrés, le rapport du poids de l'hypophyse au poids du corps augmente au cours de la maturation des gonades ([7]).

Nous soulignerons que l'effet a été plus marqué chez les anguilles gardées à 20° que chez celles se trouvant dans une eau dont la température est comprise entre 13 et 16°, ce qui est à rapprocher de la diminution d'activité de la T. S. H. mammalienne sur la thyroïde de Téléostéens avec la baisse de température, fait déjà signalé antérieurement ([8]). Il semble donc que de telles préparations puissent être, chez l'Anguille femelle, un facteur important de la maturation génitale expérimentale. Les travaux de M. Olivereau, poursuivis sur l'Anguille mâle ([9]), montrent d'ailleurs l'action très efficace de la T. S. H. mammalienne sur la maturation du testicule, et cet ensemble de faits conduit à conclure que les préparations antéhypophysaires mammaliennes à activité T. S. H. dominante sont plus aptes à stimuler les gonades de l'Anguille que d'autres de même origine et cependant d'activité gonadotrope sur les Mammifères. Elles le font vraisemblablement, au moins *pro parte*, par l'intermédiaire de l'hypophyse, stimulant l'élaboration et la libération de gonadotrophines endogènes.

(*) Séance du 24 mai 1961.

([1]) M. Fontaine, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1312; C. Bernardi, *Atti Ist. veneto*, Cl. Sci. mat. nat., 102, 1943, p. 677-83; *Riv. Biol. Ital.*, 40, 1948, p. 186-228.

([2]) O. Callamand et M. Fontaine, *Arch. Zool. exp.*, 82, 1942, p. 129-136.
([3]) N. Étienne, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 41.
([4]) Notons toutefois que ces observations ne peuvent être généralisées à tous les Poissons, certains présentant une diminution d'activité thyroïdienne concomitante à la maturation des gonades (exemple : *Salmo salar* L.) ([5]).
([5]) M. Fontaine et M. Olivereau, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1660.
([6]) E. M. Christensen, A. F. Bruun et A. M. Hemmingsen, *Acta endocrinol.*, 28, 1958, p. 103-111.
([7]) M. Fontaine, O. Callamand et R. Vibert, *Ann. Sta. Centr. Hydrobiol. appl.*, 1950, p. 15-26.
([8]) M. Olivereau, *Arch. Anat. Micr. Morph. exp.*, 44, 1955, p. 236-264; M. Fontaine, M. M. Baraduc et Y. A. Fontaine, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1330-1332; M. Fontaine et Y. A. Fontaine, *J. Physiol.*, Paris, 48, 1956, p. 881-892.
([9]) M. Olivereau, *Comptes rendus*, 252, 1961, (à paraître).

(Laboratoires de Physiologie du Muséum Nationale d'Histoire naturelle et de l'Institut Océanographique.)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Pseudo-intégrales de Stieltjes aléatoires* (II). Note (*) de M. **Joseph Kampé de Fériet.**

1. Dans une Note [1] précédente nous avons suggéré de définir la pseudo-intégrale de Stieltjes aléatoire :

$$X = \int_0^{+\infty} F(t)\, dW(t), \qquad F(t) \in L^2[o, +\infty],$$

par une série presque sûrement convergente de v. a. n. i. (variables aléatoires normales indépendantes). Nous nous proposons d'éclairer cette définition par quelques remarques, qui en préciseront le sens et la portée.

Soient $\mathcal{H}$ et $\mathcal{G}$ les espaces de Hilbert, respectivement des fonctions réelles $F(t) \in L^2[o, +\infty]$:

$$(1) \qquad \| F \| = \left[\int_0^{+\infty} F(t)^2\, dt \right]^{\frac{1}{2}}, \qquad (F, G) = \int_0^{+\infty} F(t)\, G(t)\, dt,$$

et des v. a. n. X, telles [2] que $E(X) = o$:

$$(2) \qquad \| X \| = [E(X^2)]^{\frac{1}{2}}, \qquad (X, Y) = E(XY).$$

Dans l'interprétation usuelle de X, grâce à la convention (3. I), on établit un *isomorphisme isométrique* entre $\mathcal{H}$ et $\mathcal{G}$, par l'intermédiaire des fonctions en escalier :

$$(3) \qquad \sum \alpha_j c_{I_j}(t) \leftrightarrow \sum \alpha_j [W(b_j) - W(a_j)]$$

(où $c_I(t)$ est la fonction caractéristique de l'intervalle $[a, b]$); mais l'inconvénient de cette méthode, c'est que la suite des v. a., correspondant à ces fonctions en escalier, ne converge vers X qu'en moyenne quadratique.

La définition (10. I) *correspond au même isomorphisme isométrique entre* $\mathcal{H}$ *et* $\mathcal{G}$ *que précédemment,* puisque les équations :

$$(14.\text{I}) \quad \eta_{m,n} = W\left(m - 1 + \frac{2p_n + 1}{2^{q_n}}\right) - \frac{1}{2}\left[W\left(m - 1 + \frac{p_n}{2^{q_n - 1}}\right) + W\left(m - 1 + \frac{p_n + 1}{2^{q_n - 1}}\right)\right]$$

équivalent, grâce à la même convention (3. I), à la correspondance :

$$(4) \qquad h_n(t - m + 1) \leftrightarrow 2^{\frac{q_n + 1}{2}} \eta_{m,n},$$

les fonctions en escalier étant simplement remplacées par la base orthonormale de Haar [3]; pour le voir, écrivons :

$$2^{-\frac{q_n - 1}{2}} \int_0^{+\infty} h_n(t - m + 1)\, dW(t) = \int_{J_{m,2n}} dW(t) - \int_{J_{m,2n+1}} dW(t)$$

($J_{m,n} = \{t : m-1+(p_n/2^{q_n-1}) \leqq t < m-1+[(p_n+1)/2^{q_n-1}]\}$), puis appliquons (3.I) :

$$(5)\quad 2^{-\frac{q_n+1}{2}}\int_0^{+\infty} h_n(t-m+1)\,dW(t) = W\left(m-1+\frac{2p_n+1}{2^{q_n}}\right)-\frac{1}{2}\left[W\left(m-1+\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right)+W\left(m-1+\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right)\right].$$

L'isomorphisme étant le même, *le fait nouveau, c'est que la série des v. a. n. i.* $\eta_{m,n}$ *converge vers* X, *non seulement en moyenne quadratique, mais encore presque sûrement.*

Cette propriété n'est d'ailleurs pas limitée à la base orthonormale de Haar : elle s'étend à toute base orthonormale $[\varphi_0(t), \varphi_1(t), \ldots, \varphi_n(t), \ldots] \subset \mathcal{H}$. Considérons, en effet, les v. a. n. i. :

$$(6)\qquad \xi_k = \int_0^{+\infty} \varphi_k(t)\,dW(t)$$

définies par les séries presque sûrement convergentes :

$$(7)\qquad \begin{cases} \xi_k = \displaystyle\sum_{m=1}^{m=+\infty}\sum_{n=0}^{n=+\infty} 2^{\frac{q_n+1}{2}}\Phi_{m,n}^{(k)}\eta_{m,n}, \\ \Phi_{m,n}^{(k)} = \displaystyle\int_{m-1}^{m} \varphi_k(t)\,h_n(t-m+1)\,dt. \end{cases}$$

On a [4] :

$$(8)\qquad E(\xi_k)=0,\qquad E(\xi_j\xi_k)=\delta_{j,k}.$$

Par l'isomorphisme $\mathcal{H} \leftrightarrow \mathcal{G}$ à la série fortement convergente :

$$(9)\qquad F(t)=\sum_0^{+\infty} A_n\varphi_n(t),\qquad A_n=\int_0^{+\infty} F(t)\,\varphi_n(t)\,dt$$

correspond la série convergente en moyenne quadratique :

$$(10)\qquad X=\sum_0^{+\infty} A_n\xi_n.$$

Mais, en vertu du critère de A. N. Kolmogoroff, la convergence en moyenne quadratique d'une série de v. a. i. (de moyenne nulle) implique sa convergence presque sûre. *La série* (10) *converge donc presque sûrement quelle que soit la base orthonormale choisie.* La base de Haar se distingue de toutes les autres par la grande simplicité de la formule (14.I) permettant de calculer, pour chaque échantillon de $W(t)$, la valeur de la v. a. n. $\eta_{m,n}$.

2. En imposant à F (*t*) des conditions supplémentaires, on peut tirer de (10.I) d'autres définitions presque sûres de X.

Si la fonction F (t) *vérifie les conditions* : (a) F $(t) \in L^2[0, +\infty]$; (b) F (t) *est absolument continue, on a* ([5])

$$(11) \qquad X = \lim_{N \to +\infty} \left[F(N)\, W(N) - \int_0^N F'(t)\, W(t)\, dt \right]$$

la limite existant presque sûrement (N *entier*).

Pour démontrer cette proposition il suffit de remarquer que (10.I) peut s'écrire

$$(12) \qquad X = \lim_{N \to +\infty} \sum_1^N X_m$$

et d'établir que, si F (t) est absolument continue, la série (16.I) est équivalente à

$$(13) \qquad X_m = F(m)\, W(m) - F(m-1)\, W(m-1) - \int_{m-1}^{m} F'(t)\, W(t)\, dt.$$

Or, d'après (24.I), on a, dans $[m-1, m]$,

$$(14) \qquad W(t) = W(m-1) + \sum_{n=0}^{n=+\infty} \eta_{m,n} e_n(t-m+1);$$

cette série étant presque sûrement uniformément convergente, on en déduit en intégrant terme à terme :

$$(15) \qquad \int_{m-1}^{m} F'(t)\, W(t)\, dt = W(m-1)\,[F(m) - F(m-1)] + \sum_{n=0}^{n=+\infty} \eta_{m,n} \int_{m-1}^{m} F'(t)\, e_n(t-m+1)\, dt.$$

Intégrons par partie chacune des intégrales de la série, en observant que, d'après (9.I), la dérivée de $e_n(t-m+1)$ est $2^{(q_n+1)/2} h_n(t-m+1)$; en rapprochant de la série (16.I) le résultat obtenu, on démontre (13).

Si à (a) *et* (b) *on ajoute la condition* : (c) F $(t) = o\left[1\sqrt{t \log\log t}\right]$, $t \to +\infty$, *on a* ([6])

$$(16) \qquad X = -\lim_{N \to +\infty} \int_0^N F'(t)\, W(t)\, dt$$

la limite existant presque sûrement (N *entier*).

En effet, en vertu de la loi du logarithme itéré ([7]), la condition (c) implique presque sûrement

$$\lim_{N \to +\infty} F(N)\, W(N) = 0.$$

3. Si au lieu de restreindre la fonction aléatoire W (t) à la demi-droite $[0, +\infty)$, on la définit sur la droite réelle $(-\infty, +\infty)$ [en abandonnant la condition initiale W $(0) = 0$], on est amené à donner un sens à la pseudo-intégrale de Stieltjes aléatoire :

$$(17) \qquad X = \int_{-\infty}^{+\infty} F(t)\, dW(t), \qquad F(t) \in L^2[-\infty, +\infty].$$

La série (10.I) doit alors être remplacée par la série (infinie dans les deux sens) presque sûrement convergente :

$$X = \sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} \sum_{n=0}^{n=+\infty} 2^{\frac{q_n+1}{2}} F_{m,n} \eta_{m,n} \tag{18}$$

les définitions (11.I) et (14.I) de $F_{m,n}$ et $\eta_{m,n}$ étant étendues aux valeurs entières $m \leqq 0$.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2162. Quand nous nous référons à une équation de cette Note, nous faisons suivre son numéro du symbole I. Nous signalons les *erratums* suivants :

1° dans (10.I) intervertir les deux symboles = et X;

2° dans (12.I), au second membre remplacer les 3 symboles F par $\hat{F}$ et ajouter : « où $\hat{F}(t) = \int_0^t F(s)\, ds$ ».

(2) Les v. a. n. X sont supposées définies sur le même espace de probabilité $(\Omega, \mathcal{S}, \mu)$ que $W(t)$.

(3) En utilisant la base orthonormale $h_n(t - m + 1)$ nous considérons, en réalité, $\mathcal{H}$ comme la *somme directe* des espaces de Hilbert $\mathcal{H}_m$ ($m = 1, 2, \ldots$), $\mathcal{H}_m$ étant l'ensemble des fonctions $F(t) \in L^2[m-1, m]$, nulles en dehors de $[m-1, m]$.

(4) Bien entendu, un rôle fondamental, pour l'existence de la propriété en question, est joué par le fait que pour des v. a. normales l'orthogonalité équivaut à l'indépendance.

(5) $F'(t)$ étant intégrable, par hypothèse, et $W(t)$ étant presque sûrement continue, l'intégrale peut, pour presque chaque échantillon, se calculer comme une intégrale de Lebesgue.

(6) Dans *Proc. Intern. Conf. Partial Differential equations*, Un. Wisconsin Press, 1961, p. 107-136 nous avons utilisé, au lieu de cette intégrale impropre une intégrale propre; $F(t)$ est soumise à des conditions plus fortes que (*a*), (*b*), (*c*); la démonstration (p. 123-124) ne s'appuie pas sur la représentation (10.I).

(7) *Voir* P. LÉVY, *Processus Stochastiques*, Paris, 1948, p. 241.

CYTOPATHOLOGIE. — *Effet inhibiteur de l'addition de diatomite sur le pouvoir fibrosant de poussières de quartz.* Note (*) de MM. **Albert Policard, Maurice Letort, Jean Charbonnier, André Collet**, Mme **Henriette Daniel-Moussard** et M. **Jean-Charles Martin.**

L'addition à des particules de quartz, fortement fibrosantes, de particules de silice amorphe, d'origine biologique (diatomite) et dénuées de nocivité, entraîne une diminution considérable de l'effet toxique et fibrosant du quartz.

L'introduction dans la cavité péritonéale d'animaux de laboratoire (rat) d'une suspension en milieu physiologique de particules de silice anhydre cristallisée ou non, calibrées à 3 μ au maximum, entraîne au niveau de l'épiploon l'accumulation de cellules ayant phagocyté ces poussières. Consécutivement, ces cellules subissent une dégénérescence qui provoque la formation d'un granulome inflammatoire suivi de fibrose.

La même opération, mais avec des poussières de charbon, de bioxyde de titane, d'hématite ou de diatomite (silice amorphe hydratée, d'origine organique) ne donne pas lieu à la formation d'un tel granulome inflammatoire : des poussières demeurent accumulées au niveau de l'épiploon, mais sans conduire à la formation de tissu fibreux comme, par exemple, avec le quartz. C'est la réaction dite « à poussière inerte ». Ces faits, bien connus, constituent, on le sait, la base d'un test biologique d'usage courant pour déterminer la nocivité des poussières minérales.

Une introduction des poussières dans le poumon par injection intra-trachéale conduit aux mêmes résultats, toutefois après des délais un peu plus longs. La silice anhydre seule entraîne une réaction fibreuse du parenchyme, réaction depuis longtemps connue et longuement étudiée.

Or, en injectant soit dans la cavité péritonéale, soit dans le poumon du rat, un mélange de quartz fibrosant et de diatomite non fibrosante, nous avons pu constater qu'on obtenait une réaction « à poussière inerte », c'est-à-dire avec une formation de collagène minimale. Tout se passe comme si la présence de diatomite annulait l'action fibrosante du quartz qui lui est associé.

Nos résultats s'appuient sur quatre séries de tests péritonéaux, totalisant 80 animaux témoins (injection péritonéale de 75 mg de quartz seul) et 100 animaux ayant reçu, dans les mêmes conditions, un mélange de 75 mg de quartz et 50 mg de diatomite. Les séries I à III ont été effectuées avec le même lot de diatomite, la série IV avec un lot d'origine différente à titre de contrôle. Les tests d'une durée de 20 à 21 jours, ont été estimés par pesée des épiploons frais, par dosage du collagène et du quartz fixé par l'épiploon ainsi que par examens histologiques.

L'essentiel des résultats des pesées et des dosages relatifs aux tests péritonéaux se trouve rassemblé dans le tableau ci-contre. Il apparaît que

la réaction fibreuse provoquée par le quartz est pratiquement supprimée, les poids d'épiploon frais et de collagène correspondant approximativement à ceux qu'on observe chez les animaux non traités. Le rapport de la quantité de collagène synthétisé par milligramme de quartz, qui est un indice du pouvoir fibrosant des poussières, confirme l'absence de nocivité du mélange.

Séries.		Poids moyen en grammes des épiploons frais (1).	Collagène en milligrammes par épiploon (2).	Rapport collagène/quartz (3).
I.	Quartz témoin	1,150	29,0	3,26
	Quartz + diatomite	0,228	1,3	-
II.	Quartz témoin	1,405	34,1	4,0
	Quartz + diatomite	0,362	2,4	0,49
	Quartz + diatomite	0,365	2,2	0,48
III.	Quartz témoin	1,294	25,8	1,73
	Quartz + diatomite	0,286	3,5	0,79
IV.	Quartz témoin	0,797	15,8	1,75
	Quartz + diatomite	0,279	2,6	0,40

(1) Le poids d'un épiploon normal est compris entre 0,2 et 0,4 g. On voit que pour tous les essais effectués avec le mélange quartz + diatomite, le poids moyen est compris entre ces limites.

(2) Méthode de dosage décrite dans *Archives des Maladies professionnelles*, 18, 1957 p. 655-661.

Le poids de collagène d'un épiploon normal est compris entre 1 et 2 mg. On voit que le collagène trouvé dans les expériences avec quartz + diatomite est de cet ordre de grandeur ou quelquefois légèrement supérieur. Le dernier terme de cette alternative correspond à une formation de collagène minimale.

(3) Le quartz a été dosé par diffraction des rayons X dans les poussières retrouvées sur l'épiploon après le sacrifice des animaux.

Ce rapport est encore notable pour les essais faits avec quartz + diatomite; ceci s'explique par la présence du collagène qui existe normalement dans l'épiploon et par la très faible quantité de collagène synthétisé.

Les examens histologiques s'accordent exactement avec les données ci-dessus. Au lieu d'un granulome cellulaire et fibreux, formé de petits nodules plus ou moins confluents, on observe seulement des amas de phagocytes très chargés de particules et rassemblés par un réseau ténu de réticuline, sans réaction cellulaire interstitielle. L'examen de ces particules en lumière polarisée, aussi bien que leur analyse par diffraction X, confirme cependant la présence de quartz. Nous reviendrons dans un autre travail sur les proportions relatives de quartz et de diatomite au niveau des amas coniotiques.

Les tests trachéaux confirment ces résultats. Vingt animaux ont reçu un mélange de 30 mg de quartz et 20 mg de diatomite par voie intra-trachéale, comparativement à 20 animaux n'ayant eu que 30 mg de quartz. Sacri-

fiés 30 jours après, ces animaux ont été soumis aux mêmes examens que ceux du test péritonéal.

Nous ne rapporterons pas ici en détail les données fournies par les dosages chimiques. Elles montrent aussi un écart important entre les poumons de contrôle avec le quartz seul et les poumons d'animaux injectés avec le mélange. Les résultats histologiques sont extrêmement nets. Au lieu de petits nodules granulomateux, isolés, et devenant fibreux, observés avec le quartz seul, on ne voit, avec le mélange, que des dépôts inertes de macrophages intra-alvéolaires, sans réaction tissulaire d'aucune sorte et sans fibrose interstitielle. Là encore, la lumière polarisée et la diffraction des rayons X apportent la preuve que du quartz en quantité notable est cependant bien présent dans les amas coniotiques.

Ainsi, par des tests péritonéaux répétés avec deux lots différents de diatomite et par test intra-trachéal, effectué avec le lot utilisé pour les essais I à III, nous avons pu nous assurer que l'addition de diatomite en proportion importante à du quartz, neutralisait les effets fibrosants de ce dernier.

Si la réalité de ces faits est incontestable, par contre leurs mécanismes et leur signification biologique demeurent encore obscurs. Nous poursuivons actuellement des travaux pour tenter d'éclairer ces points.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte, Oise.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains calculs propositionnels à m valeurs ayant deux foncteurs primitifs dont chacun est le dual de l'autre.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a montré dernièrement [1] que, si m est impair ($m \geqq 3$), aucun calcul propositionnel à m valeurs ayant un seul foncteur primitif n'est fonctionnellement saturé si ce foncteur constitue son propre dual. L'objet de cette Note est d'examiner le problème correspondant pour le cas où il s'agit de deux foncteurs primitifs, $\nearrow^1$, $\searrow_1$ dont les tableaux de valeurs sont déterminés par les équations [2]

$$\mathfrak{A} \nearrow^1 \mathfrak{B} =_{T} \sim^{m-1}(\mathfrak{A} \to \mathfrak{B}), \qquad \mathfrak{A} \searrow_1 \mathfrak{B} =_{T} \sim \overline{\mathfrak{B} \to \mathfrak{A}}.$$

Théorème 1. — *Si m est impair et que* $m \geqq 3$, *alors le calcul propositionnel à m valeurs ayant* $\nearrow^1$ *et* $\searrow_1$ *comme foncteurs primitifs est fonctionnellement saturé et les foncteurs primitifs sont indépendants. Cet ensemble de foncteurs primitifs constitue son propre dual et l'on obtient la duale d'une formule en changeant de place les foncteurs* $\nearrow^1$ *et* $\searrow_1$.

Puisque la duale de $\sim^{m-1}\mathfrak{A}$ est $\sim \mathfrak{A}^{\dagger}$ et que celle de $\mathfrak{A} \to \mathfrak{B}$ est $\overline{\mathfrak{B}^{\dagger} \to \mathfrak{A}^{\dagger}}$ il s'ensuit aussitôt que l'ensemble de foncteurs primitifs constitue son propre dual et qu'on obtient la duale d'une formule en changeant de place les foncteurs $\nearrow^1$ et $\searrow_1$. Les foncteurs primitifs sont indépendants puisque [3] si $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$, $\mathfrak{D}$ prennent les valeurs m, m, 1, 1 respectivement, $\mathfrak{A} \nearrow^1 \mathfrak{B}$, $\mathfrak{C} \searrow_1 \mathfrak{D}$ prennent les valeurs m, 1 respectivement.

Pour démontrer que le système est fonctionnellement saturé nous allons définir les foncteurs d'implication et de négation de Post [4]. Nous donnons les définitions

$$W_1(\mathfrak{A}) =_{df} \mathfrak{A} \searrow_1 \mathfrak{A}, \quad \neg\mathfrak{A} =_{df} W_1(\mathfrak{A}) \nearrow^1 \mathfrak{A}, \quad \sim \mathfrak{A} =_{df} \neg^{m-1}\mathfrak{A}, \quad \mathfrak{A} \to \mathfrak{B} =_{df} \sim (\mathfrak{A} \nearrow^1 \mathfrak{B}).$$

Ceci achève la démonstration.

Ainsi, si m est impair, un calcul propositionnel à m valeurs, fonctionnellement saturé, et dont les foncteurs primitifs sont indépendants et forment un ensemble qui constitue son propre dual, doit avoir au moins deux foncteurs primitifs. Si, dans un tel système, le nombre des foncteurs primitifs est réduit au minimum, il est impossible, comme nous allons le démontrer dans le théorème 2, de donner du foncteur de négation de Łukasiewicz une définition telle que ce foncteur constitue son propre dual. Aussi pourrait-on trouver préférable de se servir d'un ensemble de trois [5] foncteurs primitifs.

THÉORÈME 2. — *Si m est impair* ($m \geqq 3$) *et que les foncteurs* F (, ...,), G (, ...,) *ayant* n_1, n_2 *arguments respectivement, forment un ensemble complet de foncteurs connectifs indépendants pour le calcul propositionnel à m valeurs et que, de plus, l'ensemble de foncteurs primitifs constitue son propre dual, alors il est impossible de donner, en fonction de ces foncteurs primitifs, une définition du foncteur de négation de Łukasiewicz telle que ce foncteur constitue son propre dual.*

Si chacun des foncteurs F (, ...,), G (, ...,) est le dual de l'autre, alors, dans quelque définition qu'on donne de la négation, le principal foncteur connectif ne saurait être le même que pour la duale de cette définition; il est donc impossible que celle-ci constitue sa propre duale.

Supposons maintenant que chacun des foncteurs F (, ...,), G (, ...,) constitue son propre dual. Ainsi la duale de F ($\mathfrak{A}_1, \ldots, \mathfrak{A}_{n_1}$) a la forme F ($\mathfrak{A}^{\dagger}_{i_1}, \ldots, \mathfrak{A}^{\dagger}_{i_{n_1}}$). On a donc (6)

$$f\left(\frac{1}{2}(m+1), \ldots, \frac{1}{2}(m+1)\right) = \frac{1}{2}(m+1).$$

De même

$$g\left(\frac{1}{2}(m+1), \ldots, \frac{1}{2}(m+1)\right) = \frac{1}{2}(m+1).$$

Il s'ensuit maintenant sans difficulté (7) que, contrairement à notre hypothèse, le système n'est pas fonctionnellement saturé, ce qui achève notre démonstration.

(*) Séance du 3 mai 1961.
(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3176.
(2) Partout dans cette Note nous nous servirons de la notation de la Note précédente.
(3) *Voir*, par exemple, *Math. Ann.*, 126, 1953, p. 147.
(4) *Cf.* dans la Note précédente, la démonstration du théorème 3.
(5) On trouvera dans un Mémoire qui doit paraître dans les *Mathematische Annalen* un ensemble de ce genre avec une définition de la négation telle que ce foncteur constitue son propre dual.
(6) *Cf.* dans la Note précédente, la démonstration du théorème 1.
(7) *Voir* (3).

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la déformation de certaines variétés complexes.* Note de M. **Kilambi Srinivasacharyulu**, présentée par M. René Garnier.

On sait que, parmi les espaces homogènes compacts symétriques, simplement connexes et irréductibles de É. Cartan [1], il y a une classe Γ d'espaces homogènes complexes [2]; nous avons

Théorème 1. — *Toute structure complexe homogène compatible avec la structure différentiable usuelle sur un espace de la classe* Γ *est isomorphe à la structure complexe naturelle ou à sa conjuguée.*

Démonstration. — Soit V un espace de la classe Γ et soit K son groupe d'automorphismes qui est un groupe de Lie simple et soit L son groupe d'isotropie au point x. Soit S une structure complexe homogène sur V, c'est-à-dire $V = G/H$, G étant un groupe de Lie complexe. Puisque V est simplement connexe et $\chi(V) \neq 0$, il existe un sous-groupe compact maximal K′ de G qui opère transitivement. K′ est semi-simple et $V = K'/L'$ où $L' = H \cap K'$ est hermitien symétrique à courbure de Ricci partout strictement positive. Puisque le nombre de Betti de V pour la dimension 2 est égal à 1, V est irréductible et K′ est simple.

D'après le calcul des nombres de Betti des espaces simplement connexes de la classe Γ en fonction de K et L [2], K est isomorphe à K′ par un isomorphisme qui applique L sur L′. De cet isomorphisme de K sur K′ on déduit un isomorphisme de la structure complexe naturelle sur la structure S. Il suffit de démontrer que V admet une seule structure invariante par le groupe K. Puisque V est irréductible, le centralisateur S′ du groupe linéaire d'isotropie est une algèbre sans diviseurs sur les réels; donc d'après Frobenius, S′ est isomorphe au corps des réels R, complexes C ou quaternioniens Q. S′ n'est pas isomorphe à R; démontrons que $S' = C$; si $S' = Q$, on a une structure presque quaternionienne homogène sur V, c'est-à-dire il existe une 2-forme différentielle complexe Ω invariante de rang maximal en tout point [3]; puisque V est symétrique, Ω est fermée. Localement Ω s'écrit $dz_1\, dz_2 + \ldots + dz_{p-1}\, dz_p$. On a $\Omega = \Omega_1 + i\,\Omega_2$ où Ω_1 et Ω_2 sont deux formes quadratiques extérieures réelles fermées non proportionnelles. Donc le nombre de Betti de dimension 2 serait supérieur à 1; or il est égal à 1, d'où contradiction. La valeur I_x du tenseur I définissant la structure presque complexe est donc un des deux centralisateurs dont le carré est égal à -1.

On a le théorème énoncé en appliquant le lemme suivant [2] :

Lemme. — *Soit* G/H *une variété presque complexe homogène; si le groupe linéaire d'isotropie* $\tilde{H}_x$ *en* $x \in G/H$ *contient* I_x, *alors* G/H *est complexe homogène.*

Corollaire 1. — *Les espaces de classe* Γ *n'admettent aucune structure presque quaternionienne homogène.*

COROLLAIRE 2. — *Les espaces de classe* Γ *admettent une seule métrique kahlérienne homogène, à un facteur constant près.*

2. Soit une famille différentiable de variétés complexes compactes au sens ([4a]); si une fibre V_{t_0}, $t_0 \in B$, est un espace de classe Γ, alors il existe un voisinage U de t_0 tel que chaque fibre V_t, $t \in U$, soit kählérienne ([4b]). Puisque ([5]) $H^1(V_{t_0}, \Theta_{t_0}) = 0$, on a $H^1(V_t, \Theta_t) = 0$ pour $t \in U'$ par semi-continuité; donc ([6]) la famille est localement rigide.

THÉORÈME 2. — *Soit* $(V_t)_{t\in B}$ *une famille différentiable de structures complexes sur* $B = (t : -1 < t < 1)$ *dans laquelle chaque fibre* V_t *pour* $t > 0$ *est un espace de classe* Γ*; si la métrique kälhérienne le long des fibres définies pour* $t > 0$ *admet un prolongement continu hermitien à* $t = 0$, *alors* V_0 *est de classe* Γ *et isomorphe à* V_t.

Démonstration. — On a $\dim_c H^0(V_t, \Theta_t) = \dim_r I(V_t) = k$ pour $t > 0$ où $I(V_t)$ désigne le plus grand groupe d'isométries de V_t. Par le principe de la semi-continuité, on a $\dim_c H^0(V_0, \Theta_0) \geq k$. La différentielle covariante $D_t\Omega_t$, $t \in B$, est fonction continue de t, où Ω_t est la forme extérieure quadratique associée à la métrique sur V_t; donc $D_0\Omega_0$ est nulle et V_0 est kählérienne. D'autre part, la dimension de groupe $I(V_0)$ est égale à k et $k = \dim_r I(V_0) \leq \dim_c H^0(V_0, \Theta_0)$; donc le groupe d'automorphismes analytiques de V_0 opère transitivement sur V_0 d'après le lemme suivant. On en déduit par le théorème 1, V_0 est de classe Γ et isomorphe à V_t.

LEMME. — *Étant donné un espace fibré différentiable de base* $[0, 1]$ *muni d'une métrique riemannienne le long des fibres* V_t *et tel que l'espace fibré au-dessus de l'intervalle* $0 < t \leq 1$ *admette un groupe structural transitif formé d'ismoétries, alors* V_0 *est isomorphe à* V_t *et l'espace fibré donné admet le même groupe structural.*

COROLLAIRE. — *Toute variété qu'on obtient par une déformation kählérienne d'une variété* V *de classe* Γ *est encore une variété de classe* Γ *et isomorphe à* V.

(1) É. CARTAN, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 54, 1926, p. 214-264; 55, 1927, p. 114-134 (Œuvres complètes).

(2) C. EHRESMANN, *Thèse* (*Ann. of Math.*, 35, 1934, p. 396-443). Ce lemme, indispensable pour démontrer que la structure presque complexe des variétés de classe Γ est intégrable, était connu par C. Ehresmann, mais non publié.

(3) C. EHRESMANN, *Coll. Top. Alg.*, C. N. R. S., Paris, 1947, p. 3-15.

(4) K. KODAIRA et D. C. SPENCER : *a*, *Ann. Math.*, 67, 1958, p. 328-460; *b*. *Ibid.*, 71, 1960, p. 43-76.

(5) E. CALABI et E. VENSENTINI, *Ann. Math.*, 71, 1960, p. 472-507.

(6) A. FRÖLICHER et A. NIJENHUIS, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S. A., 43, 1957, p. 239-241.

(15, *boulevard Jourdan*, *Paris*, 14e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Espaces homogènes semi-réductifs et connexions subordonnées.* Note (*) de M. **Pierre Molino**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans cette Note, on introduit la notion d' « espace homogène semi-réductif » qui généralise la notion d'espace homogène réductif. On peut, en utilisant cette notion, associer dans certains cas à toute connexion infinitésimale dans un espace fibré principal une connexion « subordonnée » dans un sous-fibré principal.

1. Espaces homogènes semi-réductifs.

Définition I. — *Soit* G/H *un espace homogène de Lie. S'il existe un sous-groupe de Lie* G′ *de* G *contenant* H, *et un sous-espace* M *de l'algèbre de Lie* G *de* G *tels que*

$$G = G' + M, \qquad G' \cap M = 0, \qquad \mathrm{adj}(H)M \subset M,$$

on dira que le couple (G′, M) *munit* G/H *d'une structure d'espace homogène semi-réductif.*

Le cas réductif est celui où G′ est identique à H.

2. Connexions subordonnées. — La différentiabilité est entendue ici au sens C^∞.

Soit e (V, H, p, φ) un sous-espace fibré principal différentiable de l'espace fibré principal E (V, G, P, Φ). G est supposé connexe, H fermé dans G.

Supposons que G/H admette une structure semi-réductive définie par le couple (G′, M). Soit E′ (V, G′) le sous-fibré principal de E contenant e et admettant G′ pour groupe structural. Désignons par P la projection de G sur G' définie par M.

ω étant une forme de connexion sur E, $\overline{\omega}$ la forme induite par ω dans e, posons

$$\overline{\omega}' = P \circ \overline{\omega}.$$

On vérifie facilement que $\overline{\omega}'$ est la restriction à e d'une forme de connexion ω' sur E′. Soit :

Théorème I. — *La structure semi-réductive sur* G/H *définie par le couple* (G′, M) *associe à toute connexion* ω *dans* E *une connexion* ω' *dans* E′ *qui sera dite subordonnée à la première.*

Dans le cas où G/H admet une structure réductive, on peut donc associer à toute connexion dans E une connexion subordonnée dans e. Ainsi, à toute connexion linéaire sur une variété presque complexe on peut associer une connexion presque complexe subordonnée. De même, à toute connexion projective ou affine on peut associer une connexion linéaire subordonnée.

3. Connexions invariantes subordonnées. — Soit V = G/H un espace homogène de Lie, ω_1 une connexion invariante dans l'espace E_1 (V, G_1, P_1, Φ_1) d'une représentation F du type R (H) de G/H [*voir* une Note précédente sur ces notions ([1])].

F (G) est un sous-fibré principal de groupe structural H_1 de E_1. Si G_1/H_1 admet une structure semi-réductive définie par le couple (G'_1, M_1), cette

structure associera à ω_1 une connexion subordonnée ω'_1. Il est facile de voir que cette connexion subordonnée est elle-même invariante par G. Elle sera dite alors connexion invariante subordonnée associée à ω_1 par la structure semi-réductive.

On aura en particulier le résultat :

THÉORÈME II. — *Si* G/H *admet une connexion linéaire invariante et si son groupe linéaire d'isotropie est réductif dans le groupe linéaire,* G/H *admet une structure d'espace homogène réductif.*

4. CONNEXION CANONIQUE D'UN ESPACE HOMOGÈNE SEMI-RÉDUCTIF. — Soit $V = G/H$ un espace homogène de Lie. Désignons par $\overline{E}_0(V, G)$ le quotient de $G \times G$ par la relation d'équivalence $(g, g') = (gh, h^{-1}g')$, la classe d'équivalence correspondante étant notée $(\dot{g}, g')$.

$\overline{E}_0(V, G)$ est fibré principal sur V de groupe structural G.

L'application F qui à $g \in G$ fait correspondre $(\dot{g}, e)$ définit une représentation du type identité [*voir* (1)] de G/H dans $\overline{E}_0(V, G)$.

Enfin l'ensemble des éléments du type $(\dot{g}, g^{-1})$ détermine une section globale de E_0, et par suite une connexion $\overline{\omega}_0$. Il est facile de constater que cette connexion est invariante par G. On posera alors :

DÉFINITION II. — *Si* G/H *admet une structure semi-réductive, la connexion invariante* ω_0 *subordonnée à* $\overline{\omega}_0$ *définie par la structure sera dite connexion canonique de l'espace homogène semi-réductif.*

On notera $\omega_0(G', M)$ cette connexion et $E_0(V, G')$ l'espace fibré principal correspondant, (G′, M) désignant le couple qui a défini la structure semi-réductive.

On démontre alors :

PROPOSITION I. — *Dans le cas d'une structure réductive, la connexion canonique ainsi définie coïncide avec la connexion introduite par Nomizu* (2).

5. GROUPES D'HOLONOMIE DES CONNEXIONS SUBORDONNÉES. — Reprenons les notations du paragraphe 2. Si l_z est un lacet dans e, $g(t)$ [resp. $g'(t)$] son développement suivant ω [resp. ω'], on a visiblement

$$g'^{-1}(t)\,dg'(t) = P[g^{-1}(t)\,dg(t)].$$

On en déduit, compte tenu du paragraphe 4 :

PROPOSITION II. — *Le développement de* l_z *suivant* ω' *est identique au développement suivant* $\omega_0(G', M)$ *du chemin* $(\dot{g}(t), e)$ *de* E_0, *où* $g(t)$ *désigne le développement de* l_z *suivant* ω.

On en déduit :

THÉORÈME III. — *Le groupe d'holonomie* π *de* ω *et celui* π' *de* ω' *en un point* z *de* e *sont tels que* $(\dot{\pi}, e)$ *et* $(\dot{e}, \pi')$ *engendrent la même nappe d'holonomie relativement à la connexion canonique.*

Dans le cas où G/H est réductif, on peut dans cet énoncé remplacer $(\dot{\pi}, e)$ et $(\dot{e}, \pi')$ respectivement par π et π'.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1551.

(2) K. NOMIZU, *Amer. Math. J.*, 76, 1954, p. 33-65.

PROGRAMMES QUADRATIQUES. — *Une nouvelle méthode de résolution des programmes quadratiques*. Note (*) de M. **Khaled Maghout**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Cette Note étend aux programmes quadratiques la méthode que nous avons donnée pour les programmes linéaires dans (1), (2) et (3).

Soit le programme quadratique

$$(1)\quad \begin{cases} \operatorname{Max} F = \sum_j a_{0j} x_j - \sum_j \sum_k c_{jk} x_j x_k & (j = 1, \ldots, n), \\ \text{avec} \quad \sum_j a_{ij} x_j \leqq a_{i0}, \quad x_j \geqq 0 & (i = 1, \ldots, m). \end{cases}$$

Avec les notations des Notes précédentes, et en considérant les conditions de Kuhn et Tucker (4), qui sont ici nécessaires et suffisantes si la matrice $C = \{ c_{jk} \}$ est positive définie, on peut constater que la solution optimale du programme (1) est la solution non négative du système

$$(2)\quad \begin{cases} \sum_j a_{ij} \alpha_j X_j + \beta_i Y_i = a_{i0} & (i = 1, \ldots, m), \\ \sum_k (c_{kj} + c_{jk}) \alpha_k X_k - \bar{\alpha}_j X_j + \sum_i a_{ij} \bar{\beta}_i Y_i = a_{0j} & (j = 1, \ldots, n). \end{cases}$$

Donc il suffit de résoudre ce système linéaire de $(m+n)$ équations avec $(m+n)$ inconnues algébriques et $(m+n)$ inconnues booléennes. Nous noterons une solution quelconque S par l'ensemble des indices des variables booléennes non nulles, $S = \{ J, I \}$ ce qui définit sans ambiguïté la solution algébrique correspondante. Nous dirons que $S = \{ J, I \}$ est admissible pour (I, J) si $X_j \geqq 0$, $Y_i \geqq 0$ pour $j \in J$, $i \in I$.

Déjà cette mise en forme booléenne nous permet de démontrer que

$$(a)\quad 2 F(S) = \sum_j a_{0j} \alpha_j X_j + \sum_i a_{i0} \bar{\beta}_i Y_i,$$

$$(b)\quad 2[F(S_1) - F(S_2)] = \sum_j [(\bar{\alpha}_j X_j)_1 (\alpha_j X_j)_2 - (\alpha_j X_j)_1 (\bar{\alpha}_j X_j)_2] + \sum_i [(\bar{\beta}_i Y_i)_1 (\beta_i Y_i)_2 - (\beta_i Y_i)_1 (\bar{\beta}_i Y_i)_2],$$

$$(c)\quad \sum_j [(\bar{\alpha}_j X_j)_1 (\alpha_j X_j)_2 + (\alpha_j X_j)_1 (\bar{\alpha}_j X_j)_2] + \sum_i [(\bar{\beta}_i Y_i)_1 (\beta_i Y_i)_2 + (\beta_i Y_i)_1 (\bar{\beta}_i Y_i)_2] + \sum_j \sum_k c_{jk} [(\alpha_j X_j)_1 - (\alpha_j X_j)_2] [(\alpha_k X_k)_1 - (\alpha_k X_k)_2] = 0.$$

Les indices 1, 2 indiquent deux solutions S_1 et S_2. La relation (*a*) nous permet de calculer facilement la fonction économique en cours de résolution; la relation (*b*) nous permet de suivre son évolution et la relation (*c*) démontre l'unicité de la solution car elle ne peut pas être satisfaite avec deux solutions non-négatives distinctes.

On remarque sur système (2) qu'on doit avoir au moins *m* variables booléennes non nulles, donc le nombre maximale de solutions possibles est $\sum_{r=0}^{n} (m+n)!/(m+r)!\,(n-r)!$.

La méthode de résolution du système (2) est la même que celle que nous avons proposée dans ([3]) pour les programmes linéaires. On cherche ainsi une solution de la catégorie ($r = 0$) en passant d'une solution S_1 à une autre solution voisine S_2 en améliorant F. Quand on aura un cycle $S_1 \to S_2$, $S_2 \to S_1$, on passera à la catégorie $r = 1$ en mettant les deux variables booléennes de voisinage dans l'affirmatif dans une solution S_3, et ainsi de suite. De cette façon on parcourt les sommets du polyèdre connexe des contraintes, ainsi que ses côtés et ses hyperplans en améliorant la valeur de F. [On peut aussi procéder parallèlement à la méthode de ([5]) en commençant par $J = \{1, 2, \ldots n\}$ et $I = \{1, 2, \ldots m\}$ et en continuant suivant des solutions toujours admissibles pour $(\bar{J}, \bar{I})$].

Prenons à titre d'exemple le problème résolu dans ([5]), qui devient en forme booléenne :

$$
\begin{aligned}
&\alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \alpha_4 X_4 + \beta_1 Y_1 = \frac{5}{3},\\
&5\alpha_1 X_1 + 10\alpha_3 X_3 + \beta_2 Y_2 = 2,\\
&4\alpha_2 X_2 + 5\alpha_4 X_4 + \beta_3 Y_3 = 3,\\
&(6\alpha_1 - \bar{\alpha}_1) X_1 + \alpha_2 X_2 + 8\alpha_3 X_3 + \bar{\beta}_1 Y_1 + 5\bar{\beta}_2 Y_2 = 18,\\
&\alpha_1 X_1 + (10\alpha_2 - \bar{\alpha}_2) X_2 + \alpha_3 X_3 + 4\alpha_4 X_4 + \bar{\beta}_1 Y_1 + 4\bar{\beta}_3 Y_3 = 16,\\
&8\alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + (17\alpha_3 - \bar{\alpha}_3) X_3 + 3\alpha_4 X_4 + \bar{\beta}_1 Y_1 + 10\bar{\beta}_2 Y_2 = 22,\\
&4\alpha_2 X_2 + 3\alpha_3 X_3 + (11\alpha_4 - \bar{\alpha}_4) X_4 + \bar{\beta}_1 Y_1 + 5\bar{\beta}_3 Y_3 = 20.
\end{aligned}
$$

$$\bar{\alpha}_1\bar{\alpha}_2\bar{\alpha}_3\bar{\alpha}_4\beta_1\beta_2\beta_3 \;\Rightarrow\; Y_1 = \frac{5}{3}, \quad Y_2 = 2, \quad Y_3 = 3; \quad \bar{X}_1 = -18 < 0; \quad F_1 = 0.$$

Programme réduit :

$$
\left.\begin{aligned}
&X_1 + \beta_1 Y_1 = \frac{5}{3}\\
&5X_1 + \beta_2 Y_2 = 2\\
&+ \beta_3 Y_3 = 3
\end{aligned}\right\} \text{solution } \beta_2 = 0.
$$

$$\alpha_1\bar{\alpha}_2\bar{\alpha}_3\bar{\alpha}_4\beta_1\bar{\beta}_2\beta_3 \;\Rightarrow\; X_1 = \frac{2}{5}, \quad Y_1 = \frac{19}{15}, \quad Y_3 = 3;$$

$$\bar{Y}_2 = \frac{78}{25}, \quad \bar{X}_2 = -\frac{78}{5} < 0; \quad F_2 = F_1 + \frac{168}{25}.$$

$$
\left.\begin{aligned}
&\alpha_1 X_1 + X_2 + \beta_1 Y_1 = \frac{5}{3}\\
&5\alpha_1 X_1 = 2\\
&+ 4X_2 + \beta_3 Y_3 = 3
\end{aligned}\right\} \text{solution } \beta_3 = 0.
$$

$$\alpha_1 \alpha_2 \bar{\alpha}_3 \bar{\alpha}_4 \beta_1 \bar{\beta}_2 \bar{\beta}_3 \Rightarrow X_1 = \frac{2}{5}, \qquad X_2 = \frac{3}{4}, \qquad Y_1 = \frac{31}{60};$$

$$\bar{Y}_3 = \frac{81}{40}, \qquad \bar{X}_4 = -\frac{55}{8} < 0; \qquad F_3 = F_2 + \frac{711}{80}.$$

$$\left.\begin{array}{l} \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + X_4 + \beta_1 Y_1 = \frac{5}{3} \\ 5\alpha_1 X_1 \qquad\qquad\qquad\qquad = 2 \\ \qquad + 4\alpha_2 X_2 + 5X_4 \qquad = 3 \end{array}\right\} \text{solution } \alpha_2 = 0.$$

$$\alpha_1 \bar{\alpha}_2 \bar{\alpha}_3 \alpha_4 \beta_1 \bar{\beta}_2 \bar{\beta}_3 \Rightarrow X_1 = \frac{2}{5}, \qquad X_4 = \frac{3}{5}, \qquad Y_1 = \frac{2}{3};$$

$$\bar{X}_2 = -\frac{62}{25} < 0; \qquad F_4 = F_3 + \frac{453}{400}.$$

On remarque ici que $S_4 \rightarrow S_3$ et $S_3 \rightarrow S_4$, donc on passe à

$$\alpha_1 \alpha_2 \bar{\alpha}_3 \alpha_4 \beta_1 \bar{\beta}_2 \bar{\beta}_3 \Rightarrow X_1 = \frac{2}{5}, \qquad X_2 = \frac{31}{133}, \qquad \bar{X}_3 = \frac{8916}{665}, \qquad X_4 = \frac{55}{133}$$

$$Y_1 = \frac{1207}{1995}, \qquad \bar{Y}_2 = \frac{10219}{3325}, \qquad \bar{Y}_3 = \frac{1931}{665};$$

c'est donc la solution optimale avec :

$$x_1 = \frac{2}{5}, \qquad x_2 = \frac{31}{133}, \qquad x_3 = 0, \qquad x_4 = \frac{55}{133}$$

et

$$F_5 = F^* = F_4 + \frac{961}{3325} = \frac{113243}{6650} \# 17{,}029.$$

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) K. Maghout, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2510.

(2) *Ibid.*, p. 2837.

(3) K. Maghout, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3186.

(4) Dorfman, Samuelson et Salow, *Lin. Progr. and Econ. An.*, 1958, p. 193.

(5) H. Theil et C. Van de Panne, *Management Sc.*, octobre 1960, p. 1-20.

LINGUISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la distribution des r-grammes en français.* Note (*) de M. **René Moreau**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans un corpus suffisamment important, la connaissance de la fréquence des lettres et des bigrammes permet, d'une part, de décrire la relation rang-fréquence concernant les autres suites de r lettres, d'autre part, d'évaluer le nombre de suites différentes de r lettres, enfin, d'estimer la quantité d'information moyenne par lettre dans ces suites. Ceci pour r suffisamment petit.

Soit un corpus de N signes.

On appellera r-grammes les suites de r signes consécutifs ($1 \leq r \leq N$).

On dira qu'une suite de r signes a le rang ρ si $\rho - 1$ autres suites de r signes sont plus fréquentes qu'elle. On appellera f_ρ la fréquence relative d'une suite de rang ρ.

Il peut exister l_ρ suites de rang ρ. On a

$$\sum_{\rho}{}_{1}^{P} l_\rho f_\rho = 1.$$

La variable P croît avec r, passe par un maximum pour $r = M$, et il existe un $r = R$ tel que si $r > R$ on a $P = 1$. On appellera s les valeurs de r inférieures à M. Nous poserons $P + l_P = \rho_{M_r}$, où ρ_{M_r} est le nombre total de suites différentes rencontrées dans les r-grammes.

On constate que M est très faible. Dans l'alphabet à 30 signes envisagé plus loin M est de l'ordre de 10.

On appellera ρ_k le rang d'une suite tel que

$$\sum_{\rho}{}_{1}^{\rho_{k-1}+l_{\rho_k}} l_\rho f_\rho = k.$$

Dans tout ce qui suit nous ne considérerons que les valeurs s.

1. Soient α, b, a_s des nombres positifs. θ un nombre compris entre 0 et 1, t une variable telle que

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{u^2}{2}} du = k.$$

Une description très satisfaisante de la liaison entre k et ρ_k s'obtient en posant $t = a_s (\rho + \theta)^{\alpha a_s} - b$.

Pour k donné $a_s (\rho + \theta)^{\alpha a_s} = C_k$.

b est tel que, pour la valeur virtuelle $\rho = 0$, on a $t = b$.

$C_1 - b$ est toujours suffisant pour qu'il soit inutile d'introduire un coefficient de pondération.

α, indépendant de s et de N, semble caractériser un type de vocabulaire.

On constate que $a_1 - a_2 = L^{n-1} (a_n - a_{n+1})$ où L est un paramètre qui semble dépendre du nombre de signes utilisés dans l'alphabet.

Le rang variant par valeurs entières positives on peut admettre que pour $\rho > 1$:

$$f_\rho = \frac{\alpha a_s^2}{\sqrt{2\pi}} \rho^{\alpha a_s - 1} \exp \left\{ -\frac{1}{2} (a_s x^{\alpha a_s} - b)^2 \right\}.$$

La connaissance de la fréquence des mono- et bigrammes permet de déterminer α, b, a_1 et a_2. Si l'on connaît L on peut donc évaluer les autres a_s et par conséquent ρ_{M_s} et f_ρ.

Pour déterminer L la connaissance des trigrammes sera nécessaire.

Connaissant α, b, a_s, f_ρ on peut évaluer la quantité moyenne d'information par lettre des s-grammes.

2. Les résultats ci-dessous sont relatifs à la langue française écrite avec 30 signes : les 26 lettres, le blanc, le point, la fin de paragraphe, un signe unique représentant les différents chiffres. Ils ont été dépouillés sur I. B. M. 650. Ils concernent deux corpus différents, mais un même type de vocabulaire.

Pour le premier corpus de 482 000 signes on a trouvé

$\alpha = 0,122$, $b = 3,51$,

$a_1 = 2,26$, $a_2 = 1,68$, $a_3 = 1,40$, $a_4 = 1,26$, $a_5 = 1,19$.

Le deuxième corpus de 370 000 signes donne

$\alpha = 0,122$, $b = 4,23$,

$a_1 = 2,55$, $a_2 = 1,88$, $a_3 = 1,56$, $a_4 = 1,40$, $a_5 = 1,32$.

On a donc pour ces deux corpus L = 2.

Les valeurs de a_1 sont trop fortes. Ceci résulte de la fréquence, en quelque sorte anormale, du blanc comme du e. Pour adopter $a'_1 = 2,24$ et $a'_1 = 2,52$, il faudrait décaler de 1,3 le rang des autres monogrammes et donc considérer que $\rho_{M_1} = 31,3$ et non 30.

Connaissant a_1, a_2, α, b, L, on en déduit, pour le premier corpus, $\rho_{M_5} = 51690$ au lieu de 52 077, valeur véritable; pour le deuxième corpus, $\rho_{M_5} = 43080$ au lieu de 42 680, valeur véritable.

En prenant $a_M = a'_1 - 2(a'_1 - a_2)$ on en déduit dans le cas où $s = M$ le nombre approximatif de suites différentes soit 156 500 pour le premier corpus, 118 600 pour le deuxième corpus.

La quantité moyenne d'information déterminée à partir des résultats précédents, par intégration graphique, est sensiblement la même pour les deux corpus, soit 2,4 bits par lettre pour les pentagrammes et 2,25 bits par lettre pour les hexagrammes.

(*) Séance du 24 mai 1961.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Influence de la forme des pores sur le débit d'une vapeur à travers un corps poreux.* Note (*) de M. **Paul Eyraud**, présentée par M. Francis Perrin.

L'écoulement d'une vapeur à travers un milieu poreux peut comporter la participation simultanée de trois débits : débits en phase gazeuse, en phase adsorbée et en régime de condensation capillaire. Seule l'expérience permet actuellement de déterminer leur importance relative ([1]) à ([4]).

L'explication proposée par Carman et coll. ([5]), pour rendre compte de l'augmentation de débit d'un fluide par condensation capillaire, suppose que les pressions amont et aval de la vapeur sont reliées à la pression saturante par la formule de Kelvin, pour une température uniforme du milieu poreux. En fait le système, hors des conditions d'équilibre thermodynamique, est le siège d'une condensation et d'une évaporation permanentes de molécules au niveau des ménisques liquides, donc d'un gradient thermique associé au transfert de masse.

Peu d'auteurs se sont occupés de l'influence théorique de la texture du corps poreux sur les phénomènes liés à l'adsorption. Barrer ([6]) et de Boer ([7]) ont déterminé le volume de la phase adsorbée en fonction de la pression relative et de la géométrie de l'assemblage pour quelques modèles simples (pores borgnes, assemblages compacts de sphères). A notre connaissance aucun chercheur n'a relié l'écoulement d'un adsorbat à d'autres modèles que celui du capillaire cylindrique.

Notre propos est de montrer l'influence des strictions sur le débit d'une vapeur dans les capillaires périodiquement étranglés, à différentes pressions relatives.

Sur un tube poreux d'alumine fritté à 1100°, constitué d'un mélange des phases α et θ, présentant à la microscopie électronique des pores sensiblement cylindriques, on constate (*fig.* 1) :

a. un débit minimal correspondant à l'établissement de la monocouche par réduction du rayon de pore apparent ($0 < P/P_0 < 0,1$);

b. un débit en phase adsorbée pour les couches suivantes ($0,1 < P/P_0 < 0,6$);

c. un débit de condensation capillaire, très supérieur au débit de Knudsen.

Dans l'hypothèse de pores cylindriques on peut déduire avec une bonne précision le rayon des pores de la réduction de débit correspondant au minimum de la courbe. Il faut noter cependant que la notion de monocouche adsorbée est assez vague. Elle comprend :

1° une eau de constitution superficielle, qu'une alumine non complètement anhydre échange plus ou moins rapidement suivant sa composition. Les courbes de débits successifs 1, 2, 3 et 4 de la figure 5 manifestent le bouchage progressif par hydratation lente d'une alumine frittée

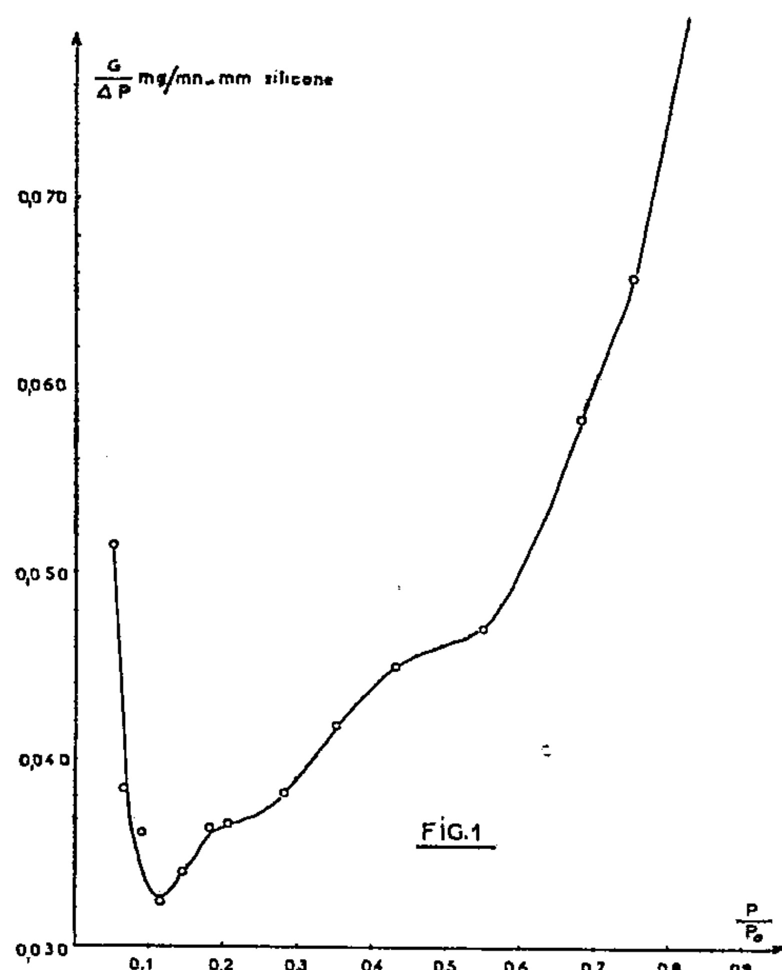


FIG. 1

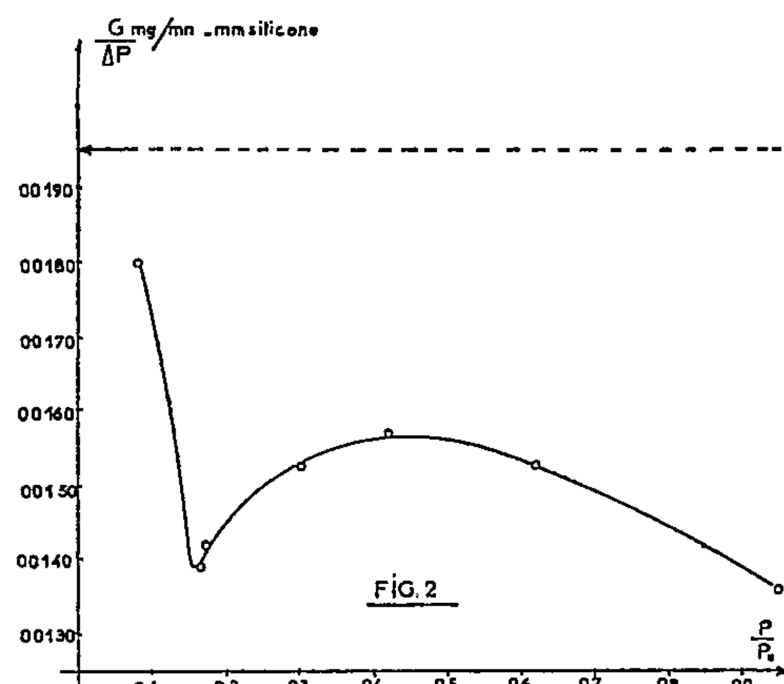


FIG. 2

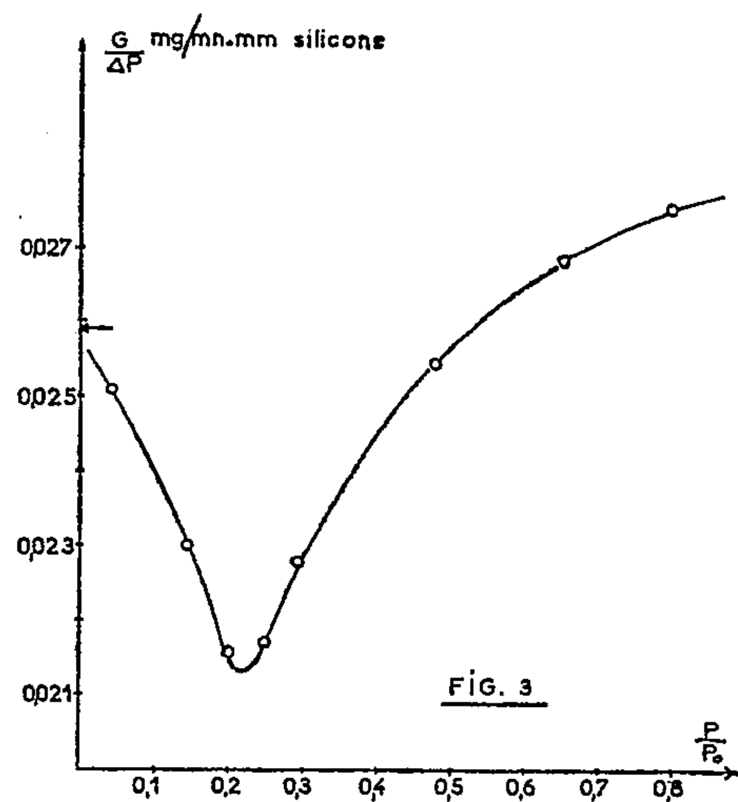


FIG. 3

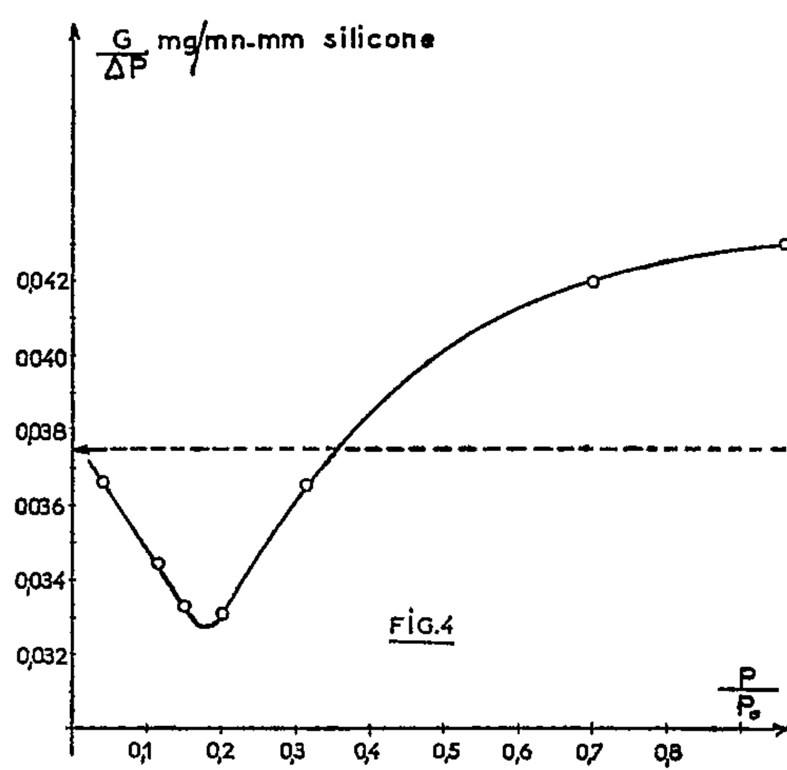


FIG. 4

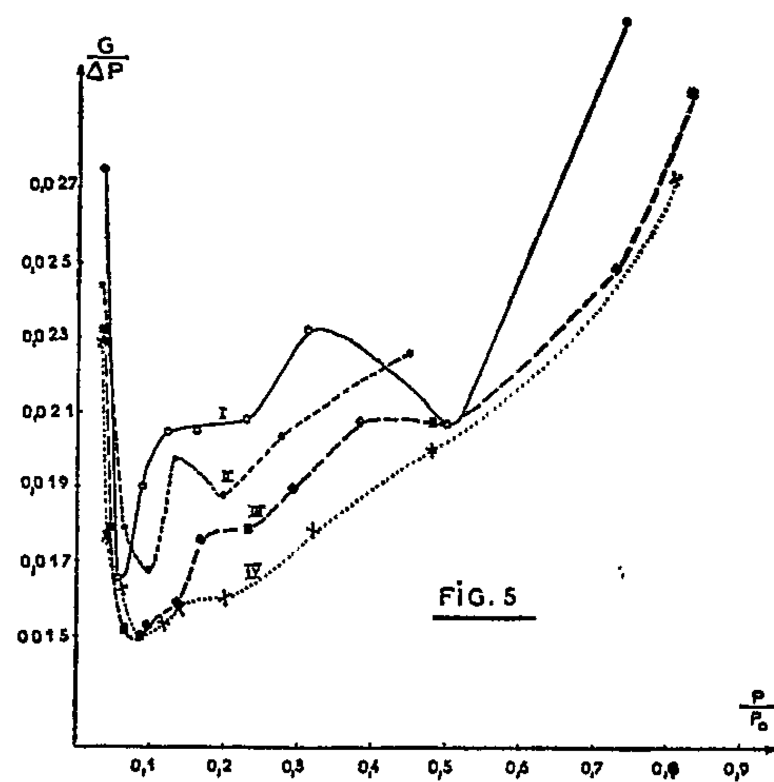


FIG. 5

constituée principalement de phase α et d'un peu de phase θ. Pour retrouver la courbe de débit initiale n° 1, il est nécessaire de chauffer à 250°C sous vide poussé;

2° une eau chimisorbée sur des sites cationiques qu'il n'est possible d'éliminer qu'à partir de 350°C, sous vide d'une pompe à diffusion, comme l'a montré Lenoir ([8]);

3° une eau adsorbée physiquement, objet de notre étude.

Sur des échantillons obtenus par compression à froid de grains d'alumine θ, dont la porosité est d'environ 0,45 ([8]), on constate :

a. un minimum d'autant plus accusé que le rayon de pore déterminé par perméamétrie est plus faible. Les courbes des figures 2, 3 et 4 sont relatives à des alumines dont les rayons de pore moyens déterminés par perméamétrie à l'air sont respectivement 100, 170 et 300 Å. Le point figuré sur l'axe des abscisses représente le débit théorique d'un gaz permanent de même masse moléculaire que l'eau, calculé à partir d'un débit d'azote;

b. un flux en phase adsorbée;

c. un débit de condensation capillaire à pression relative élevée, d'autant plus faible que le rayon de pore moyen est plus petit. En effet, le flux gazeux est du type Knudsen et l'écoulement liquide du type Poiseuille. Le premier implique une loi en r^3, le second en r^4. L'effet de perte de charge dans les strictions est donc particulièrement accusé dans le deuxième cas.

(*) Séance du 24 mai 1961.

([1]) J. W. Hodgins, E. A. Flood et J. R. Dacey, *Canad. J. Res.*, 24 B, 1946, p. 167.

([2]) R. H. Tomlison et E. A. Flood, *Canad. J. Res.*, 26 B, 1948, p. 38.

([3]) P. C. Carman, *African Ind. Chemist*, 9, 1955, p. 115-118.

([4]) Ch. Eyraud, P. Eyraud, P. Plurien, Y. Trambouze et R. Courtial, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3005.

([5]) P. C. Carman, *Flow of gases through porous media*, Butterworths Scientific Publications, London, 1956.

([6]) R. M. Barrer, N. Mc Kenzie et J. S. S. Reay, *J. of Colloid Science*, 11, 1956, p. 479-495.

([7]) J. H. De Boer, *The shapes of capillaries, Proceedings of the tenth symposium of the Colston Research Society* (University of Bristol, 24-27 mars 1958, p. 68-94).

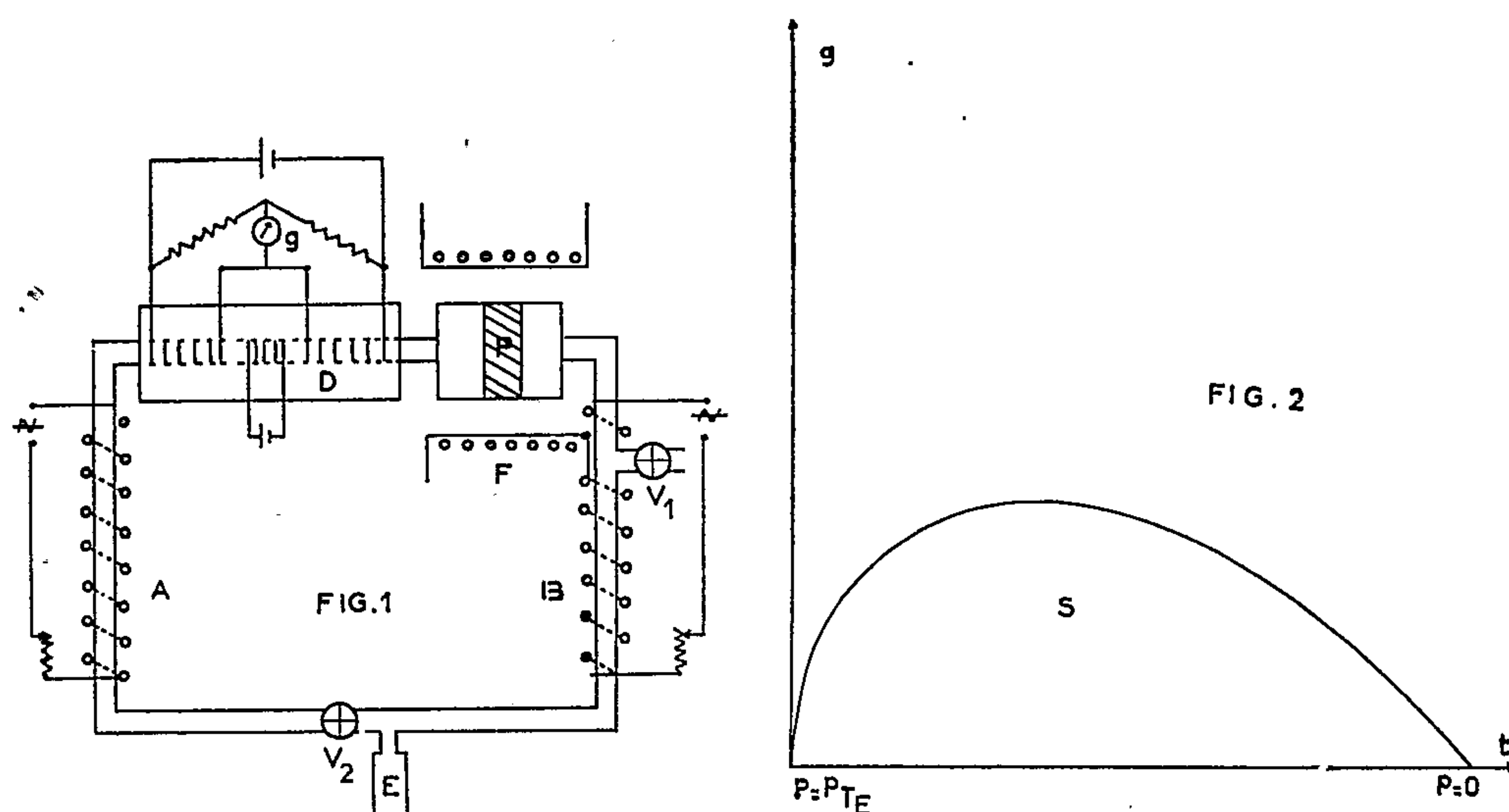
([8]) Lenoir, *Thèse*, Lyon, 1960, p. 38-39.

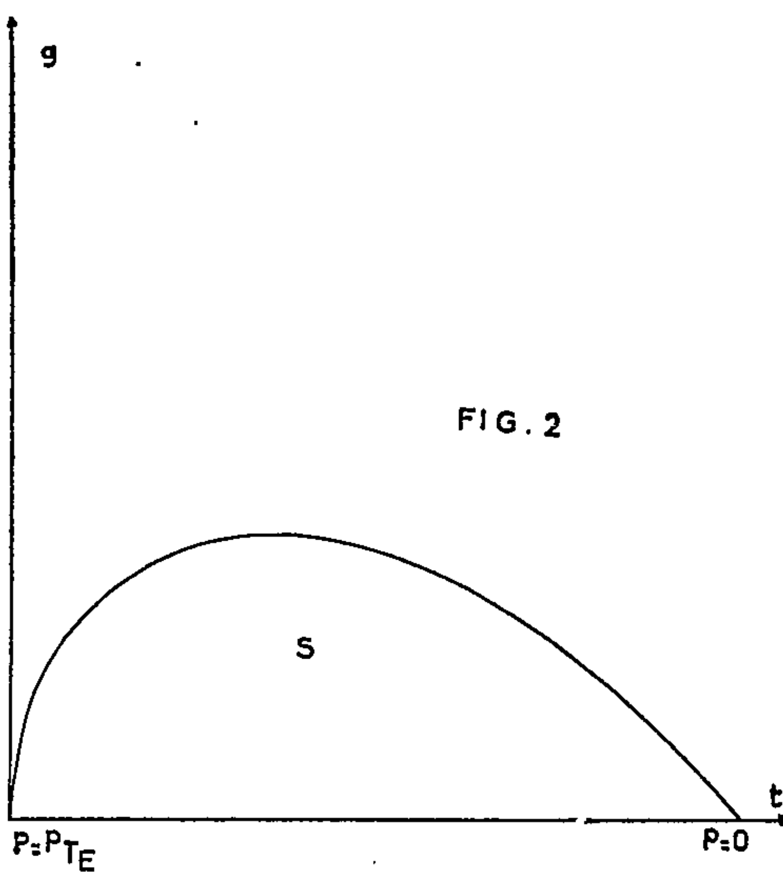
(*Laboratoire de Génie chimique de la Faculté des Sciences de Lyon et Commissariat à l'Énergie Atomique.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Application de la circulation par thermosiphon à l'étude de l'écoulement d'une vapeur dans un milieu poreux.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Sapet**, **Charles Daneyrolle** et **Daniel Massignon**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude de l'écoulement d'un gaz condensable à travers une paroi poreuse ([1]), ([2]) nécessite généralement l'utilisation de pompes à circulation présentant de multiples inconvénients concernant la stabilité du régime et le problème de la corrosion. Le principe de la convexion naturelle ([3]) associée à l'emploi de débitmètres thermiques de grande sensibilité permet d'échapper à ces inconvénients.

Nous avons étudié un appareil convenable pour l'étude de l'écoulement de la vapeur de benzène à travers une paroi d'alumine frittée. Sur un circuit métallique est intercalé, d'une part le corps poreux P (*fig.* 1) et,





d'autre part, un débitmètre thermique D. A. M. Les branches A et B de ce circuit sont portées à des températures différentes T_1 et T_2. La différence de pression entre les deux faces du matériau étudié est donnée par l'expression suivante :

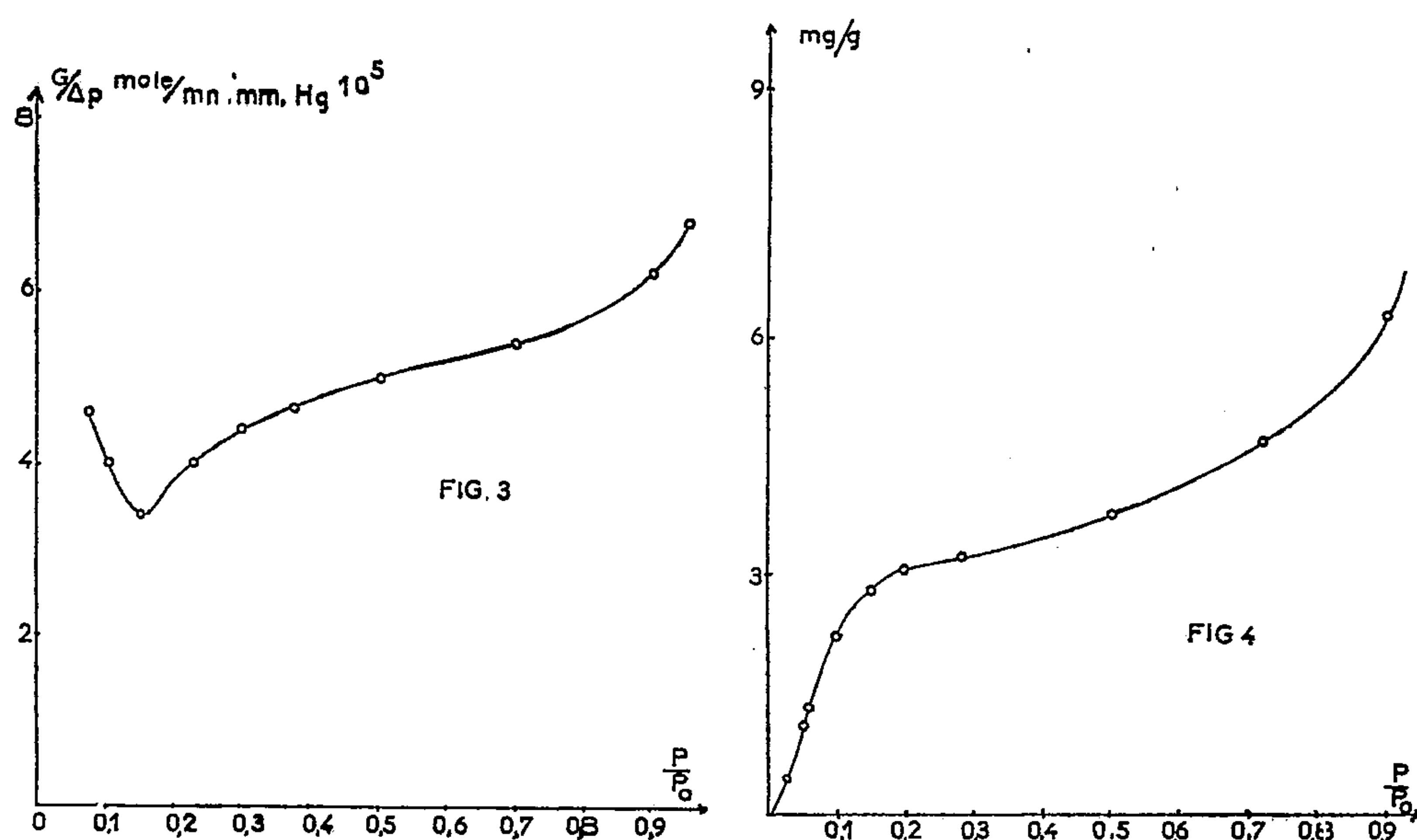
$$\Delta p = h\rho_0 \frac{P}{760} T_0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Dans cette formule h est la hauteur des branches A et B, ρ_0 la densité de la vapeur à T_0, et p la pression dans l'appareil.

Les indications fournies par le débitmètre thermique D sont proportionnelles au débit massique G du gaz, $g = k$G. Le rapport G/Δp se déduit donc des indications g du débitmètre et de la mesure des températures T_1 et T_2. La pression p dépend de la température de l'évaporateur, point le plus froid du circuit gazeux.

Par l'intermédiaire de la vanne V_1 le thermosiphon est raccordé à une installation de vide. La vanne V_2 est utilisée pour vérifier périodiquement l'étalonnage du débitmètre. Cette précaution est nécessaire dans le cas d'études de corrosion (comme celle de l'acide fluorhydrique sur certains métaux par exemple). La paroi interne du tube débitmètre peut être elle-même le siège d'une attaque chimique susceptible de modifier un peu ses caractéristiques.

En fermant la vanne V_2 et en refroidissant progressivement le réservoir E, le gaz contenu dans la branche V_2 AD passe à travers le débitmètre. Par intégration de la courbe donnant g en fonction du temps (*fig.* 2),



on peut déceler une variation éventuelle de sensibilité du débitmètre. La variation de sensibilité est fournie par le rapport des surfaces S et S′ comprises entre l'axe des abscisses et les courbes $g = f(t)$ et $g' = f'(t)$ obtenues dans deux expériences successives réalisées dans les mêmes conditions de températures et de pression

$$\frac{k}{k'} = \frac{S}{S'}.$$

L'exemple suivant concerne l'étude de l'écoulement de la vapeur de benzène à travers une paroi d'alumine frittée, en régime moléculaire, pour des pressions relatives comprises entre 0 et 1. Le matériau utilisé a les caractéristiques suivantes : rayon déterminé par la méthode de Wicke et Wollmer ([4]), $\bar{r} = 200$ Å, surfaces spécifiques déterminées par la méthode B. E. T., avec le benzène, 7 m²/g; avec l'eau, 8 m²/g.

L'augmentation de la pression relative, pour une pression constante de la vapeur (90 mm Hg) est obtenue par refroidissement convenable du matériau placé au centre du four F.

L'expression du débit moléculaire, en fonction du rayon r et de la longueur l des pores supposés cylindriques est fonction de la température,

$$G = \gamma \frac{4}{3} r \frac{r^3}{l} \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}},$$

où γ est le facteur de glissement de Maxwell et M la masse moléculaire du gaz.

Pour représenter le débit à la température de référence de 298°K, nous avons corrigé chaque point expérimental par le rapport des racines carrées des températures : $G_{298} = G_T \sqrt{T/298}$.

Le minimum de débit obtenu pour une pression relative de 0,15 correspond exactement à la monocouche adsorbée, comme l'indique l'isotherme d'adsorption à 80°C (*fig.* 4). Ce résultat s'explique par la forte énergie d'adsorption du benzène sur l'alumine (14 kcal/mole) ([5]) comparée à la chaleur latente de condensation (7 kcal/mole). La monocouche, d'une épaisseur de 6 Å environ, se fixe énergiquement sur la surface. Il en résulte une réduction du rayon moyen des pores de 3 % qui devrait théoriquement conduire à une diminution relative de débit d'environ 10/100. L'expérience manifeste une baisse de 25 % qui rend compte de la forme non cylindrique des pores. La baisse de perméabilité de pores périodiquement étranglés est en effet plus importante que celle de capillaires cylindriques en parallèle. Au-delà de la monocouche, le condensat participe de façon très active au débit global.

(*) Séance du 24 mai 1961.

([1]) CH. EYRAUD, P. EYRAUD, P. PLURIEN, Y. TRAMBOUZE et R. COURTIAL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3005.

([2]) P. EYRAUD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3386.

([3]) ABELSON et J. I. HOOVER, *Proceedings of the international symposium on isotope separation*, 1957, p. 501.

([4]) E. WICKE et W. WOLLMER, *Chem. Eng. Sc.*, 1er juin 1952.

([5]) S. J. GREGG et K. H. WHEATLEY, *Proc. of the second international congress of surface activity*, vol. II, 1957, p. 105.

(*Laboratoire de Génie chimique de la Faculté des Sciences de Lyon* et *Commissariat à l'Énergie atomique*.)

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'existence des solutions turbulentes des équations de l'Hydrodynamique.* Note (*) de M. **Jean Bass**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

J'ai montré précédemment (¹) que l'équation

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} = \mu\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{1}$$

admet des solutions qui, pour chaque x donné, sont des fonctions pseudo-aléatoires du temps, et ont par suite certains caractères turbulents. La démonstration repose sur un procédé d'intégration de l'équation (1) qui, par une transformation non linéaire, est ramenée à l'équation de la chaleur. M. Olson m'a signalé que cette transformation s'étend à trois dimensions. Elle s'applique par suite aux équations du mouvement des fluides visqueux incompressibles :

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_k u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial p}{\partial x_i} = \mu\Delta u_i, \qquad \sum_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \tag{2}$$

En posant $u_i = -2\mu\,(\partial/\partial x_i)\log\psi$, on trouve que ψ et p sont liés par l'équation

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{p}{2\mu}\psi = \mu\Delta\psi, \tag{3}$$

et que $\log\psi$ est harmonique.

Mais cette transformation est peu utile. Si l'on recherche simplement des solutions de (2) dépendant d'un potentiel des vitesses g, on trouve que

$$\Delta g = 0, \tag{4}$$

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{1}{2}\sum_k\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)^2 + p = 0, \tag{5}$$

c'est-à-dire que g vérifie les équations des fluides parfaits irrotationnels. Je me propose de montrer que l'équation (4) admet des solutions qui, pour tout x, sont des fonctions pseudo-aléatoires de t.

Bien que ces solutions soient dépourvues de « tourbillon » mathématique, on peut les considérer comme des solutions turbulentes des équations des fluides parfaits, et aussi des équations de Navier-Stokes, en régime statistiquement stationnaire non homogène. On verra que leurs corrélations d'espace et de temps présentent les principaux caractères des corrélations mesurées expérimentalement. Quant aux conditions initiales et aux limites qui les déterminent, il est difficile de les préciser. Mais il ne semble pas qu'il y ait là une objection sérieuse; il est peu vraisemblable que le problème de la naissance de la turbulence puisse se rattacher à des conditions aux limites de type classique.

Soit $\varphi(t)$ un polynome réel tel que $\varphi(t) - \varphi(0)$ ait au moins un coefficient irrationnel. Si $\hat{t}$ désigne la partie entière de t, la fonction égale à

$$\begin{array}{ll} e^{2i\pi\varphi(\hat{t})} & \text{pour } t \geqq 0, \\ 0 & \text{pour } t < 0 \end{array}$$

est pseudo-aléatoire [2].

Soit maintenant ω_k une suite de nombres réels, et c_k une série à termes complexes absolument convergente. Si les ω_k sont tous $\neq 0$, la fonction

$$f(t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k e^{2i\pi\varphi(\widehat{\omega_k t})}$$

est pseudo-aléatoire [3]. Si $\omega_0 = 0$, $f(t)$ est la somme d'une constante et d'une fonction pseudo-aléatoire.

Si les c_k sont des fonctions harmoniques de x, et si la série $\sum c_k(x)$ admet une majorante numérique convergente, la fonction

$$f(t, x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(x) e^{2i\pi\varphi(\widehat{\omega_k t})} \tag{6}$$

est harmonique pour tout t.

Soit enfin H (s) une fonction nulle pour $s < 0$ et absolument intégrable sur $(0, \infty)$. La fonction

$$g(t, x) = \int_0^t f(t - s, x)\, \mathrm{H}(s)\, ds \tag{7}$$

est pseudo-aléatoire pour tout x. Si H est continue, elle est dérivable par rapport à t. $g(t, x)$ est le potentiel des vitesses d'un écoulement qui, en chaque point de l'espace a, qualitativement et quantitativement, le caractère turbulent.

Supposons que les coefficients ω_k ne soient jamais nuls, c'est-à-dire qu'on ait rapporté la vitesse à sa valeur moyenne (qui varie en général d'un point à un autre). Proposons nous de calculer le tenseur de corrélation spatial γ_{ij} de la vitesse. C'est une fonction des deux points x, x', définie par

$$\gamma_{ij} = \mathfrak{M}\, u_i(x)\, u_j(x') = \mathfrak{M} \frac{\partial g(x)}{\partial x_i} \frac{\partial g(x')}{\partial x'_j},$$

où $\mathfrak{M}$ est l'opérateur de moyenne temporelle :

$$\gamma_{ij} = \iint_{\mathfrak{T}} \mathrm{H}(s)\, \mathrm{H}(s') \frac{\partial f}{\partial x_i}(x, t - s) \frac{\partial f}{\partial x'_j}(x', t - s')\, ds\, ds',$$

l'intégrale étant étendue au domaine $s > 0$, $s' > 0$. La moyenne sous le signe $\iint$ vaut

$$\sum \frac{\partial c_k(x)}{\partial x_i} \frac{\partial c_l(x')}{\partial x'_j} e^{2i\pi\left[\varphi(\widehat{\omega_k(t-s)}) - \varphi(\widehat{\omega_l(t-s')})\right]}.$$

On sait ([4]) que, si $\omega_k \neq \omega_l$, l'exponentielle a une moyenne nulle. Si $k = l$, cette moyenne a pour valeur $\gamma_0[\omega_k(s' - s)]$, où $\gamma_0(s) = 0$ si $|s| \geqq 1$, $= 1 - |s|$ si $|s| \leqq 1$. Finalement

$$(8) \quad \begin{cases} \gamma_{ij} = \sum_k a_k \dfrac{\partial c_k(x)}{\partial x_i} \dfrac{\partial c_k(x')}{\partial x'_j}, \\ a_k = \iint_{\mathcal{D}_k} \mathrm{H}(s)\,\mathrm{H}(s')\,\gamma_0[\omega_k(s' - s)]\,ds\,ds', \end{cases}$$

$\mathcal{D}_k$ étant défini par $s > 0$, $s' > 0$, $|\omega_k(s' - s)| < 1$.

Si $c_k(x)$ tend vers zéro à l'infini, $\gamma_{ij}(x, x')$ tend vers zéro lorsque la distance $\| x - x' \|$ augmente indéfiniment. C'est ce qu'on obtient par exemple avec $c_k(x) = \mathrm{P}_k(\cos\theta)/r^{k+1}$, où P_k est le $k^{\text{ième}}$ polynome de Legendre, et où r, θ sont les coordonnées sphériques du point x. Les formules (6), (7), (8) sont valables à l'extérieur d'une sphère convenable de centre O.

Pour chaque t fixé, les termes de la série (6) présentent des alternances irrégulières de signes. Si la suite ω_k tend vers l'infini, les coefficients a_k tendent vers zéro avec $1/k$. Dans l'expression (8) de γ_{ij}, il y a donc atténuation des irrégularités, et prédominance plus marquée des premiers termes. Cela explique dans une certaine mesure pourquoi, dans un écoulement turbulent stationnaire et non homogène, c'est-à-dire pseudo-aléatoire dans le temps, mais non dans l'espace, l'opération de moyenne temporelle a pour effet une régularisation des corrélations d'espace.

(*) Séance du 24 mai 1961.

([1]) J. BASS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1456, et Communication au *Congrès international de Mécanique appliquée*, Stresa, 1960.

([2]) J. BASS, *Bull. Soc. math. Fr.*, 87, 1959, p. 1 à 64.

([3]) J. BASS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 266.

([4]) J. P. BERTRANDIAS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 263.

HYDRAULIQUE. — *Étude adimensionnelle des intumescences.* Note (*) de M. **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

L'emploi d'un programme de calcul automatique (1) permet l'étude systématique des intumescences dans un ouvrage prismatique de profil donné en fonction de quatre paramètres.

Soient les équations fondamentales régissant le mouvement transitoire avec

$$(1)\qquad \frac{\partial v}{\partial t} + v\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{gv|v|}{K_S^2 R^{\frac{4}{3}}} = g\left(i - \frac{1}{B}\frac{\partial \Sigma}{\partial x}\right),$$

$$(2)\qquad \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{v}{\Sigma}\frac{\partial \Sigma}{\partial x} + \frac{1}{\Sigma}\frac{\partial \Sigma}{\partial t} = 0;$$

v, vitesse des molécules fluides;
Σ, section mouillée;
B, largeur au miroir;
R, rayon hydraulique;
i, pente du radier;
K_S, coefficient de Strickler.

Par utilisation des valeurs réduites

$$x' = \frac{x}{L}, \qquad v' = \frac{v}{V} = \frac{v}{\sqrt{g\Phi}}, \qquad \sigma = \frac{\Sigma}{\Phi^2}, \qquad t' = \frac{t}{T} = \frac{t}{\frac{L}{V}}.$$

Les équations (1) et (2) deviennent

$$(3)\qquad \frac{\partial v'}{\partial t'} + v'\frac{\partial v'}{\partial x'} + \frac{A}{Ri}\frac{1}{r'^{\frac{4}{3}}}v'|v'| = -\frac{1}{b}\frac{\partial \sigma}{\partial x'} + A,$$

$$(4)\qquad \frac{\partial v'}{\partial t'} + \frac{v'}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial x'} + \frac{1}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial t'} = 0,$$

avec

$$A = \frac{L}{\Phi}i, \qquad Ri = \frac{K_S^2\Phi^{\frac{1}{3}}}{g}.$$

En réalisant les conditions $g = 1$, $i = A$ et $g/K_S^2 = A/Ri$, le programme de calcul numérique établi pour l'étude des phénomènes transitoires en grandeurs réelles est valable pour l'étude des intumescences en valeurs relatives. L'utilisation des valeurs adimensionnelles permet de retrouver les conditions de similitude physique des phénomènes transitoires :

— les ouvrages comparés admettent des paramètres réduits égaux (paramètre de forme des équations A et Ri);

— les conditions de fonctionnement aux limites sont caractérisées par les mêmes valeurs réduites des débits $\left(q = Q/\sqrt{g\Phi_S}\right)$ des temps de manœuvre, etc.

Les paramètres caractéristiques d'un essai sont encore relativement nombreux. Ce sont :

— la forme du profil de l'ouvrage;
— le paramètre $A = ai = (L/\Phi)\, i$;
— le facteur Ri faisant intervenir pente et rugosité;
— le débit q_0;
— la dérivée $\gamma = dq/dt$;
— la durée de manœuvre θ;
— la ligne d'eau initiale fixée par le niveau de la retenue.

Dans une étude systématique il est possible de réduire le nombre de paramètres par l'utilisation d'une affinité longitudinale et d'une homothétie des débits dans le cas de manœuvres linéaires.

1. *Affinité longitudinale.* — On peut déduire les phénomènes transitoires dans une galerie de longueur unité de paramètres (Ri) et A_1 du fonctionnement le long d'un tronçon m d'une galerie de paramètres $(Ri)_0$ et A_0, à condition que

$$A_1 = mA_0 \qquad \text{et} \qquad (R_1)_0 = (R_1)_1.$$

Dans l'hypothèse d'affinité avec la même section d'origine, dans la famille des essais caractérisés dans une même valeur de Ri et des conditions à la limite amont identiques, on peut déduire d'un essai numérique les résultats suivants :

— si $m < 1$, le fonctionnement hydraulique avant l'arrivée de l'onde de retour donc en particulier la hauteur maximale de l'intumescence en tout point de l'ouvrage;

— si $m > 1$, la connaissance du début de la propagation à grande échelle, intéressante dans le cas d'une ouverture linéaire pour apprécier le raidissement en front d'onde.

Dans le cas d'un ouvrage à profil fermé quel que soit m, l'apparition de la mise en charge dans la section d'entrée ou en cours de galerie.

L'affinité ne s'effectue pas nécessairement à partir de la section de manœuvre. La condition à la limite sera alors la loi de fonctionnement dans le profil d'abscisse x_0 origine de l'affinité.

2. *Homothétie des débits dans les manœuvres linéaires.* — La condition à la limite se traduit par

$$q = q_0 + \gamma t.$$

Le débit final étant $q_1 = q_0 + \gamma\theta$.

Lorsqu'on connaît le fonctionnement transitoire pour un ouvrage lors

d'un essai caractérisé par q_0, $q_1^{(0)}$ et γ on peut en déduire le fonctionnement hydraulique pour une valeur

$$q_1^{(1)} < q_0^{(0)}.$$

Ces remarques, affinité et homothétie réduisant à quatre le nombre de paramètres caractéristiques, nous ont permis d'envisager une étude systématique à l'aide d'une méthode numérique de calcul de la propagation des intumescences dans une galerie de fuite à profil circulaire.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) Mme M. T. GUYOT, J. NOUGARO et C. THIRRIOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 55; C. THIRRIOT, *Ibid.*, 250, 1960, p. 4283.

HYDRAULIQUE. — *Sur l'énergie transportée par les ondes de coup de bélier.* Note (*) de M. **Albert Schlag**, transmise par M. Léopold Escande.

On sait que le phénomène de coup de bélier consiste dans la production et la propagation d'ondes conjointes de pression et de vitesse, circulant dans la conduite, avec une vitesse a, appelée célérité, et égale à

$$a = \frac{1}{\sqrt{\rho\left(\frac{D}{eE} + \frac{1}{\varepsilon}\right)}},$$

où

ρ est la masse spécifique du liquide transporté;
ε son coefficient de compressibilité;
D le diamètre de la conduite;
e son épaisseur
E le coefficient d'élasticité du matériau dont elle est constituée.

Ces ondes réfléchissent, totalement ou partiellement, aux sections particulières de la conduite : sections d'extrémité, sections de changements de caractéristique, sections de concentration de perte de charge, bifurcations, etc.

Si l'on utilise les équations classiques d'Allievi, on peut, connaissant la pression initiale (et la vitesse moyenne initiale) dans une section quelconque, trouver la pression (et la vitesse) dans cette même section, à un instant quelconque t de la perturbation, en modifiant la pression initiale (et la vitesse initiale) de la valeur à l'instant t des pressions (et des vitesses) transportées par les ondes montantes et descendantes d'Allievi.

En désignant respectivement par h et par v, la pression (exprimée en hauteur d'eau) et la vitesse moyenne transportées par une de ces ondes, les équations d'Allievi montrent immédiatement que

$$h = \frac{av}{g},$$

Si, pour la résolution du problème, on recourt à la méthode que nous avons exposée dans une Note précédente [1], le jeu des ondes qui y sont envisagées permet, l'état pression-débit étant connu dans une section quelconque et à un instant quelconque, de connaître l'état dans la même section et à un instant suivant, après le passage et (ou) la naissance des ondes de coup de bélier.

Nous avons montré que la pression h et le débit q transportés par une de ces ondes (et qui évidemment sont différents de ceux transportés par

les ondes d'Allievi) étaient reliés par l'équation (en valeur absolue)

$$h = \frac{a}{gS} q,$$

où S est la section transversale de la conduite.

Cette équation peut encore s'écrire

$$h = \frac{av}{g},$$

avec v, vitesse moyenne dans la conduite, correspondant au débit q.

Considérons maintenant une longueur axiale de conduite, dx, renfermant une masse d'eau $\rho S\, dx$.

L'énergie cinétique correspondant à la vitesse transportée par l'onde est

$$\text{(1)} \qquad \frac{1}{2}\rho S\, dx\, v^2 = \frac{\rho S}{2}\left(\frac{gh}{a}\right)^2 dx = \frac{g\,\delta S h^2}{2a^2}\, dx$$

(avec δ, poids spécifique de l'eau).

Pour la même longueur dx, l'énergie élastique due à la pression transportée par l'onde, se compose de deux termes, l'un relatif à la dilatabilité de la conduite, l'autre à la compressibilité de l'eau transportée.

La pression δh détermine dans la paroi du tuyau, une tension $\sigma = \delta h\, D/2e$; la surface sollicitée est $e\, dx$; l'allongement en régime élastique de la circonférence est $\sigma(\pi D/E)$, de sorte que le travail élastique est

$$\frac{1}{2}\sigma e\, dx \sigma \frac{\pi D}{E} = \frac{\pi}{8}\, \frac{\delta^2 h^2 D^3}{eE}\, dx = \frac{S}{2}\, \frac{\delta^2 h^2 D}{eE}\, dx.$$

Quant au volume liquide $S\, dx$, il s'est comprimé de $(\delta h/\varepsilon)\, S\, dx$. L'énergie correspondante est

$$\frac{1}{2}\delta h \frac{\delta h}{\varepsilon} S\, dx = \frac{S}{2}\, \frac{\delta^2 h^2}{\varepsilon}\, dx.$$

Ensemble les deux énergies élastiques valent

$$\frac{S}{2}\delta^2 h^2 \left(\frac{D}{eE} + \frac{1}{\varepsilon}\right) dx = \frac{S}{2}\delta^2 h^2 \frac{1}{a^2 \rho}\, dx = \frac{g\,\delta S h^2}{2a^2}\, dx$$

et l'on retrouve exactement l'expression (1).

On voit donc que *l'énergie cinétique correspondant à la vitesse transportée par une onde de coup de bélier est exactement égale à l'énergie élastique correspondant à la pression transportée par cette même onde.*

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) Al. Schlag, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2480.

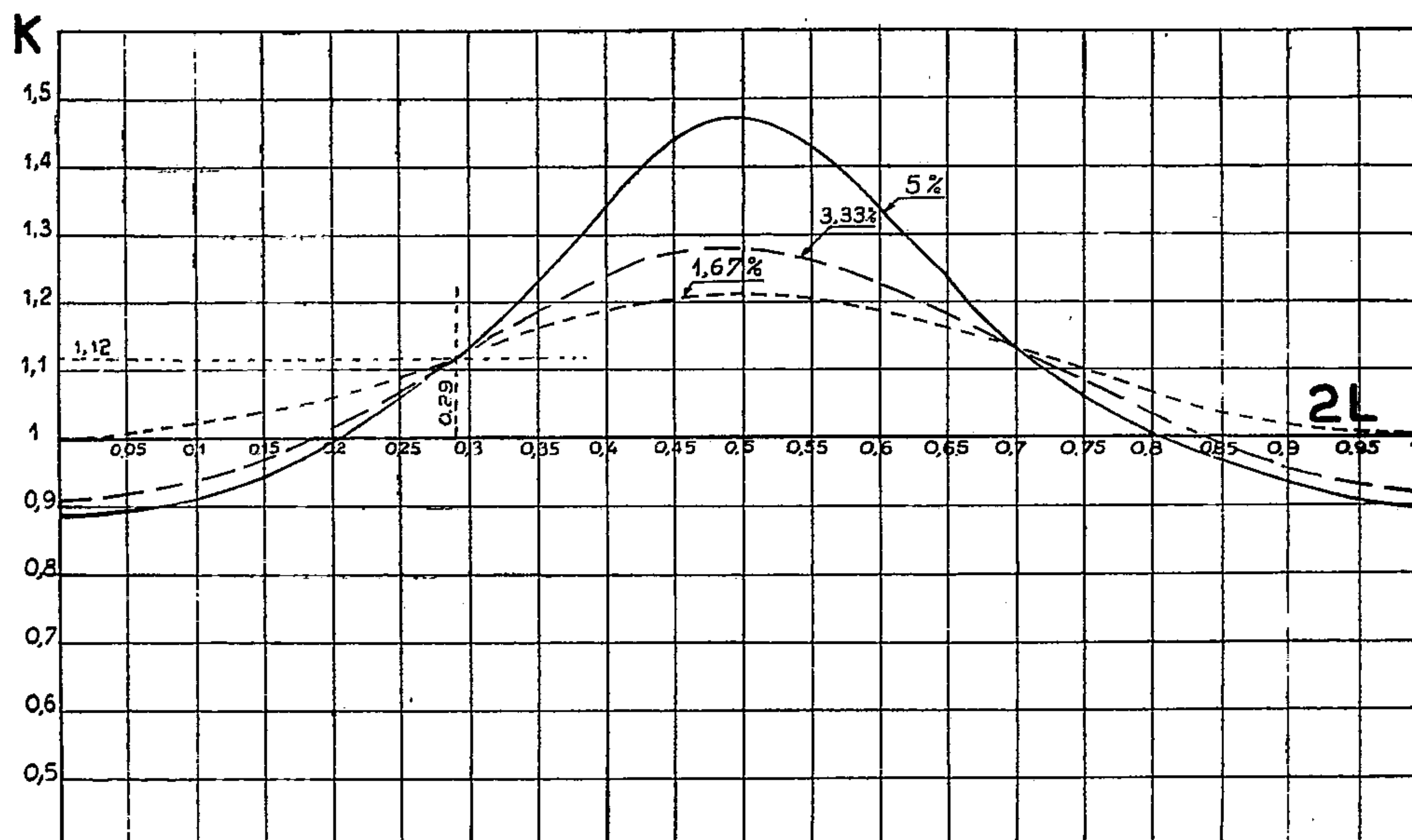
HYDRAULIQUE. — *Recherches en soufflerie sur l'action relative de la houle et du vent.* Note de MM. **Jean Larras** et **Albert Claria**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note récente [1] nous avons fourni les résultats d'une première série d'expériences permettant de déterminer les coefficients de pression dynamique locale sur la surface d'une ondulation de houle.

Ces essais nous ont également permis de constater une répartition presque symétrique des pressions dynamiques sur la surface libre de part et d'autres des crêtes.

Dans la présente Note nous fournissons les résultats obtenus dans deux nouvelles séries d'expériences pour des cambrures de houle de 3,33 et 1,67 % dans les mêmes conditions d'expérience que précédemment.

Ces nouvelles recherches nous ont confirmé la symétrie presque absolue de la répartition des pressions dynamiques de part et d'autre des crêtes, avec toujours un rapport $K > 1$ sur les crêtes et $\leqq 1$ dans les creux. En ce qui concerne la série d'expériences effectuée avec une cambrure de 1,67 %, la pression dynamique dans les creux demeure égale à la pression dynamique à l'infini.



Ces nouvelles recherches nous ont également montré que le coefficient K prend la valeur 1,12 quelle que soit la cambrure, à la distance $0,29 \times 2L$ de part et d'autre des creux (pour la gamme de cambrures étudiées) lorsqu'on désigne la distance de crête à crête par 2L.

La répartition des pressions dynamiques est légèrement plus pointue sur les crêtes que dans les creux ainsi qu'il apparaît des résultats suivants (*fig.* 1).

Distance de la prise de pression au creux amont.	Valeur de $K = \left(\frac{V}{V_0}\right)^2 = \frac{q}{q_0}$ pour une cambrure de 1,67 %.	3,33 %.	5 %.
$x = 0,0 \times 2L$ (creux)	1,00	0,92	0,89
$0,1 \times 2L$	1,03	0,94	0,92
$0,2 \times 2L$	1,06	1,03	1
$0,29 \times 2L$	1,12	1,12	1,12
$0,3 \times 2L$	1,13	1,15	1,13
$0,4 \times 2L$	1,18	1,24	1,34
$0,5 \times 2L$ (crête)	1,21	1,28	1,47

Et l'on peut considérer l'écart total de pression entre les crêtes et les creux comme pratiquement proportionnel à la cambrure de la houle.

γ.	ΔK.	$\frac{\Delta K}{\gamma}$.
1,67%	0,21	0,126
3,33 »	0,36	0,111
5,00 »	0,58	0,116

L'ensemble de nos recherches permet donc d'aborder le problème physicomathématique de la formation et de la croissance de la houle sous l'action du vent à partir de données précises.

Mais la présence sur les crêtes d'une pression dynamique supérieure à la pression correspondante à l'infini amont et inférieure ou égale dans les creux, donne en effet à penser que le vent tend à augmenter l'amplitude de la houle lorsqu'il souffle de façon parfaitement parallèle à l'horizon sans décollements sur le profil (²).

La symétrie presque absolue de la répartition des pressions dynamiques sur la surface libre de part et d'autres des crêtes semble montrer d'autre part que les ondulations des vagues présentent peu de résistance à la propagation du vent dans les mêmes conditions.

(¹) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1801.

(²) Il semblerait y avoir tout au contraire tendance à réduction d'amplitude de la houle sous l'action du vent, en cas de décollements sur le profil; comme il s'en produit par mer très creuse pour des cambrures supérieures aux cambrures usuelles de tempête, seules considérées dans nos essais.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Observation de la couronne solaire avant, pendant et après l'éclipse totale du 15 février 1961.* Note (*) de MM. **Audouin Dollfus, Maurice Marin** et **Jean-Louis Leroy**, présentée par M. André Danjon.

L'objet de cette Note est de donner les propriétés photométriques de la couronne solaire en lumière blanche pendant l'éclipse du 15 février 1961 et de les comparer aux observations pratiquées grâce aux polarimètres coronaux photoélectriques les jours qui précédèrent et suivirent l'éclipse.

Observations recueillies. — Les polarimètres photoélectriques construits à l'Observatoire de Meudon permettent de balayer le ciel autour du Soleil et de déterminer la répartition de lumière polarisée (1). Les variations de l'intensité de celle-ci, rapportées à la luminance de la surface du disque solaire, sont sensiblement proportionnelles à l'éclat de la couronne dont on enregistre de la sorte sans éclipse les accidents de répartition.

L'instrument installé à Meudon en 1958 permit à A. Dollfus de réaliser quatre observations entre le 13 et le 19 février 1961, et de déceler la couronne jusqu'à 12′ du bord solaire.

L'appareil similaire fixé à l'extrémité du coronographe du Pic du Midi (2) donna en février 1961 à J.-L. Leroy 11 observations, jusqu'à une distance du bord solaire souvent plus grande.

L'éclipse totale a été photographiée le 15 février à Impéria (Italie) par M. Marin qui disposait d'un réfracteur horizontal avec cœlostat de 10 cm de diamètre. Six clichés ont été réalisés (*pl.* A et B). Des poses complémentaires ont été effectuées immédiatement après la fin de l'éclipse dans le but de rapporter l'éclat de la couronne à la luminance du disque solaire; le miroir du cœlostat était remplacé par un diffuseur et des verres absorbants de densités différentes étaient juxtaposés devant la plaque.

Grâce à ces trois centres d'observation, il fut possible de recueillir au moins une détermination complète de la répartition de l'éclat de la couronne en lumière blanche autour du disque solaire chaque jour, entre le 9 et le 22 février 1961 à l'exception du 20 février.

Une carte donnant la position des jets coronaux sur la surface solaire peut de la sorte être construite [*voir* (3)] et sera publiée.

Propriétés photométriques de la couronne le jour de l'éclipse. — La décroissance de l'éclat de la couronne avec la distance au bord solaire, déduite des clichés d'éclipse est donnée sur la figure 1, radialement pour quatre régions coronales ordinaires, et le long de six jets caractéristiques. Les lignes et tirets fins sont construits d'après les tables moyennes de Van de Hulst (4). Les nouvelles mesures confirment ces tables en donnant cependant un gradient légèrement plus fort dans les régions dépourvues de jets intenses.

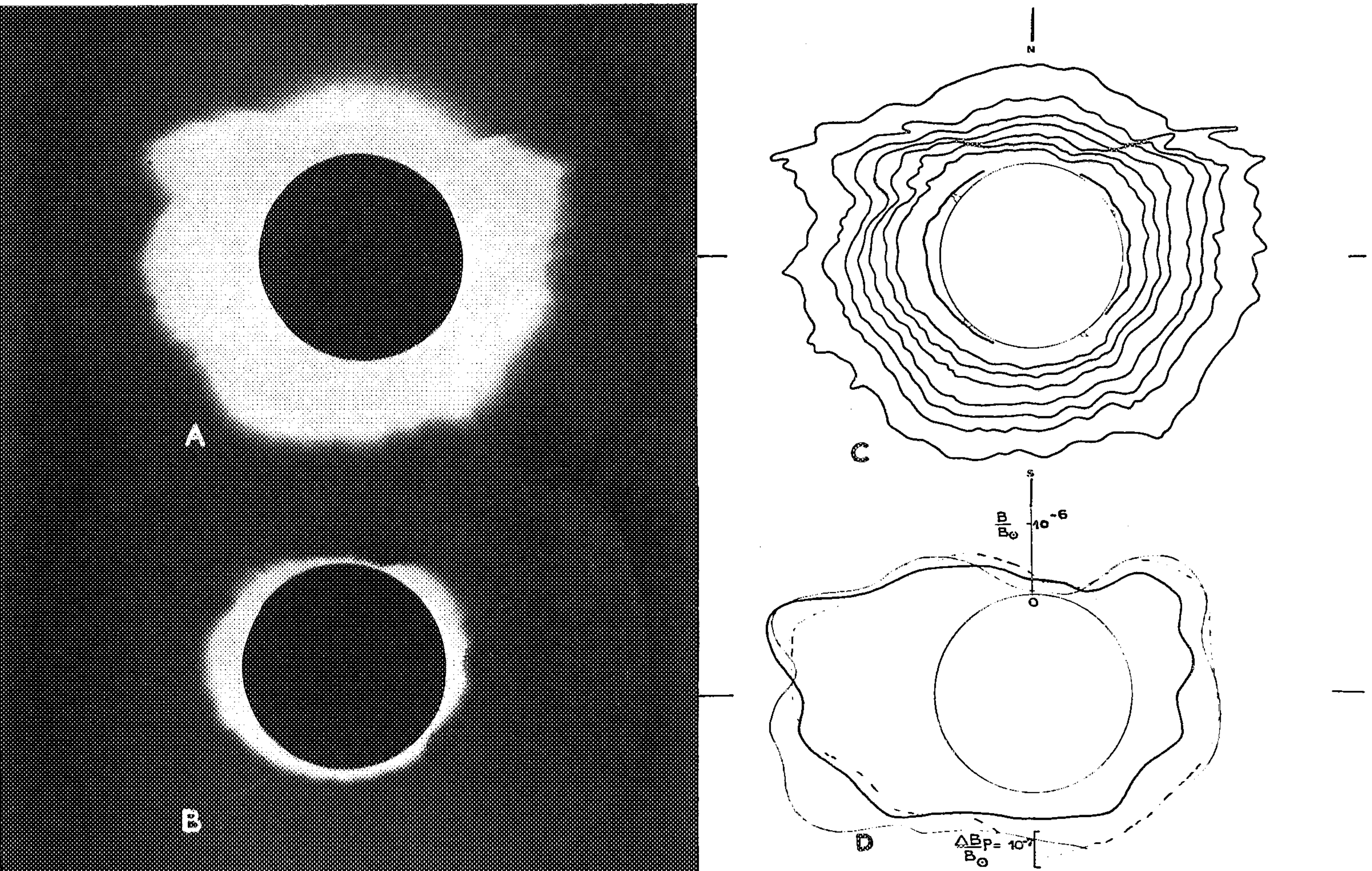
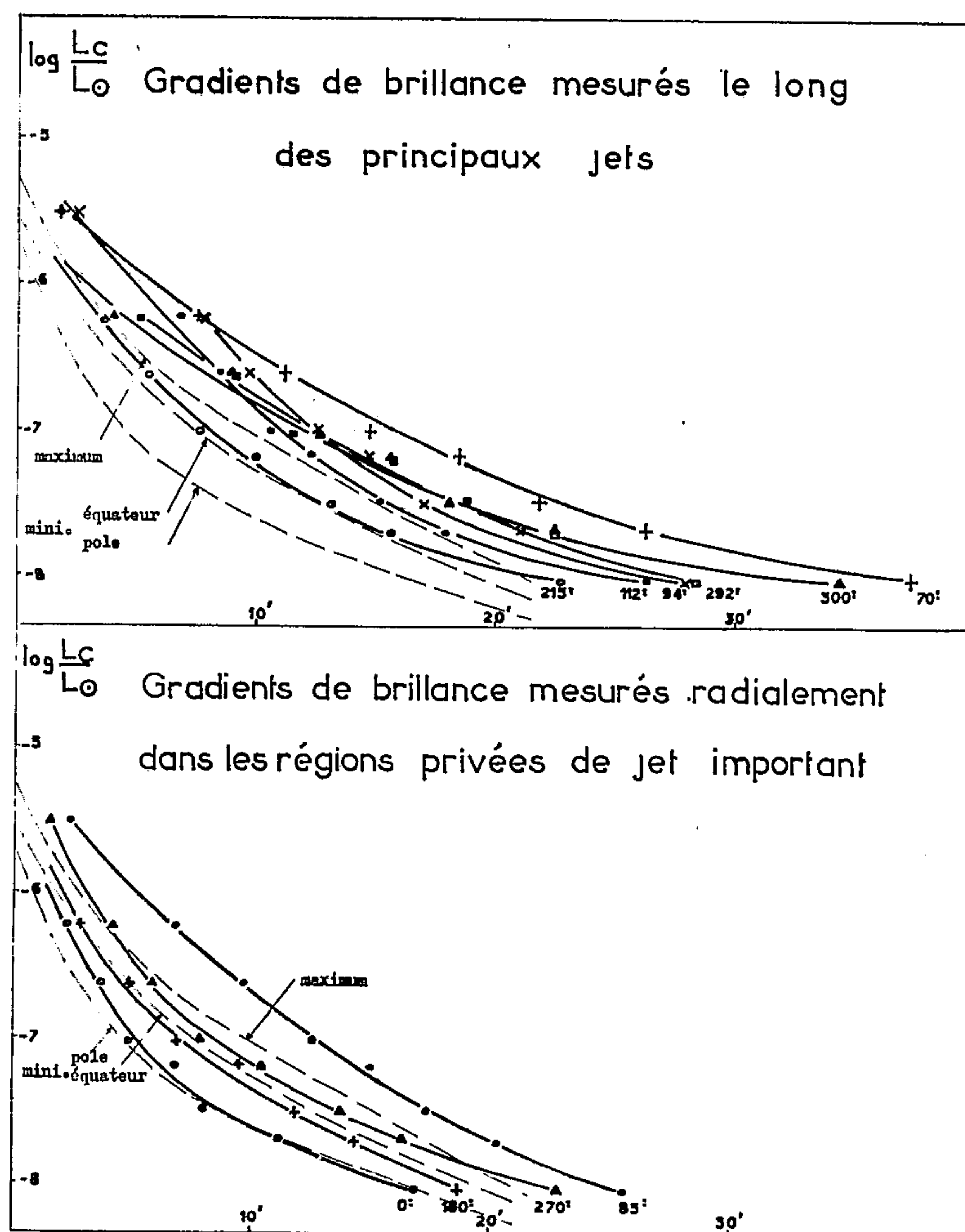


Planche A. — Couronne solaire extérieure. Pose : 60 s, $f/15$. — Planche B. — Couronne solaire intérieure. Pose : 2 s, $f/15$. — Planche C. — Courbes isophotes de la couronne en lumière blanche rapportées à 10^{-7} fois la luminance du disque solaire. Valeur des courbes : 30, 6, 2, 1, 0,7, 0,3, 0,2 et 0,1. — Planche D. — Intensité de la couronne autour du Soleil à 4′ du bord. Coordonnées polaires à partir d'un cercle origine : Trait fort : Brillance de la couronne pendant l'éclipse rapportée à celle du disque solaire (B/B_0). Trait fin : Variation de l'intensité de la lumière polarisée coronale le 14 février 1961 vers 12 h (Meudon) ($\Delta B_p/B_0$). Trait fin interrompu : Variation de l'intensité de la lumière polarisée le 16 février 1961 vers 11 h (Pic du Midi).

L'éclat moyen de la couronne paraît un peu supérieur à celui qui est donné par les tables. Cependant la correction d'absorption atmosphérique de 1,5 mag adoptée est incertaine car le Soleil était à 10° au-dessus de l'horizon pendant l'éclipse et à 26° pendant l'étalonnage.

La mesure complète des clichés permit de tracer les lignes d'égale brillance de la couronne, reproduites sur la planche C.



Comparaison de l'aspect de la couronne pendant l'éclipse avec les mesures réalisées les jours voisins. — Le 14 février 1961 à 12 h, c'est-à-dire 20 h avant l'éclipse, l'intensité de la lumière polarisée mesurée à Meudon autour du Soleil à environ 3′ du bord variait selon la courbe en trait fin de la planche D.

Le 15 février les mesures effectuées sur les clichés d'éclipse entre 3′ et 4′ du bord donnèrent les courbes en trait fort. Après adaptation d'échelles ces deux courbes s'accordent si l'on tient compte de la difficulté des mesures, de la rotation du Soleil et de l'évolution lente des structures coronales.

Le lendemain, 27 h plus tard, le ciel dégagé au Pic du Midi permettait de déterminer la courbe en tirets de la planche D. Les configurations

générales se reconnaissent encore, à l'exception de formations lumineuses vers 120° qui semblent avoir décru d'intensité ou s'être éloignées du contour apparent du Soleil.

Une brusque discontinuité persiste toujours à l'Ouest à 330°; elle correspond sur les photographies des figures 1 et 2 au contour net d'un grand panache, souligné par un petit jet effilé. Cette discontinuité, visible dès le 9 février et très forte les jours suivants, put être observée quotidiennement jusqu'au 18 février; elle disparut à partir du 19, mais s'observait à nouveau au bord Est dès le 22. Pendant les neuf jours d'observation à l'Ouest le Soleil a tourné de plus de 100°, tandis que la formation lumineuse ne s'étendait en latitude que sur 40°. Il faut donc que le panache coronal ait globalement une forme très allongée dans le sens de la rotation.

L'examen des mesures quoditiennes ainsi que les clichés d'éclipse, en particulier les images corrigées du gradient de brillance obtenues par M. Laffineur ([5]), indiquent que cette grande nappe coronale circumpolaire semble présenter dans le détail au moins trois jets importants alignés à la même latitude d'environ 40°; l'un d'entre eux s'élève presque cylindrique, les deux autres s'étendent jusqu'à une grande hauteur sous forme de pinceaux très effilés.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) A. DOLLFUS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2273.

(2) A. DOLLFUS, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 42.

(3) A. DOLLFUS, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2722.

(4) H. C. VAN DE HULST, *The Sun*, édité par G. P. Kuiper, p. 262.

(5) M. LAFFINEUR, M. BLOCH et M. BRETZ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2180.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

RELATIVITÉ. — *Sur les équations du champ unitaire varié.*
Note de M. **Philippe Droz-Vincent**, présentée par M. Louis de Broglie.

On effectue, à partir d'une métrique riemannienne, l'approximation linéaire d'une métrique asymétrique vérifiant les équations du champ unifié.

1. *Variation asymétrique d'un tenseur de Ricci.* — Étant donné un espace riemannien V_n, de métrique $g_{\mu\nu}\left(g_{\mu\nu} = g_{\underline{\mu\nu}},\ g_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = 0\right)$ et de connexion $\left\{ {\gamma \atop \alpha\beta} \right\}$, effectuons, respectivement sur la métrique et sur la connexion, les variations infinitésimales asymétriques définies par les tenseurs

$$\Psi_{\mu\nu} = \delta g_{\mu\nu}, \qquad X_{\mu\nu}{}^{\rho} = \delta \Delta^{\rho}_{\mu\nu}.$$

Bien que dans V_n, $g_{\mu\nu}$ soit symétrique et la connexion égale aux symboles de Christoffel, les variations de la métrique et de la connexion peuvent être asymétriques et arbitraires.

La variation qui en résulte pour le tenseur de Ricci est alors, d'après une formule de A. Lichnérowicz [1] :

$$\delta R_{\lambda\mu}(\Delta) = \nabla_{\rho} X_{\lambda\mu}{}^{\rho} - \nabla_{\mu} X_{\lambda\rho}{}^{\rho}. \tag{1}$$

L'espace obtenu n'est évidemment plus riemannien, mais nous supposerons que les équations de liaison d'Einstein, entre la métrique et la connexion Δ, sont respectées par variation.

C'est-à-dire, avec les notations de Mme M.-A. Tonnelat :

$$\delta\left(g_{\underset{+-;\rho}{\mu\nu}}\right) = 0. \tag{2}$$

En remarquant que, dans l'espace de Riemann, Δ se réduit aux symboles de Christoffel, on peut écrire (2) sous la forme

$$\nabla_{\rho} \Psi_{\mu\nu} - X_{\mu\rho\nu} - X_{\rho\nu\mu} = 0. \tag{3}$$

(Nous utiliserons toujours la métrique riemannienne pour élever ou abaisser les indices.)

Résolvant les équations (3) par une combinaison linéaire classique, nous trouvons

$$2 X_{\mu\rho}{}^{\nu} = \nabla_{\rho} \Psi_{\mu}{}^{\nu} + \nabla_{\mu} \Psi^{\nu}{}_{\rho} - \nabla^{\nu} \Psi_{\rho\mu}. \tag{4}$$

En portant (4) dans (1), puis en appliquant l'identité de Ricci on obtient

$$\delta R_{\lambda\mu}(\Delta) = -\frac{1}{2} D\Psi_{\lambda\mu} + \frac{1}{2}\left(\nabla_{\lambda} k_{\mu}(\Psi) + \nabla_{\mu} k_{\lambda}(\Psi)\right), \tag{5}$$

en définissant pour tout tenseur $t_{\lambda\mu}$,

(6) $$k_\mu(t) = \nabla^\lambda t_{\lambda\mu} - \frac{1}{2}\nabla_\mu t_\lambda{}^\lambda,$$

(7) $$Dt_{\lambda\mu} = \nabla^2 t_{\mu\lambda} + 2R_{\lambda\alpha\mu\rho}t^{\alpha\rho} - R_{\alpha\mu}t_\lambda{}^\alpha - R_{\alpha\lambda}t^\alpha{}_\mu.$$

Il suffit de décomposer $t_{\lambda\mu}$ en parties symétrique $t_{\underline{\lambda\mu}}$ et antisymétrique $t_{\underset{\vee}{\lambda\mu}}$ pour vérifier que [2]

(8) $$Dt_{\lambda\mu} = \Delta t_{\underline{\lambda\mu}} + (\Delta - 2\nabla^2)t_{\underset{\vee}{\lambda\mu}}.$$

Remarquons que (5) met en évidence la dérivée de Lie de $g_{\mu\nu}$ par rapport à k_λ et constitue une extension au cas asymétrique de la formule de Mme Blancheton [3].

D'autre part

$$X_\lambda \equiv \delta\Delta_{\underset{\vee}{\lambda}}{}^{\rho}{}_{\underset{\vee}{\rho}} = -\nabla^\rho\Psi_{\underset{\vee}{\rho\lambda}} = -k_\lambda(\Psi_{\underset{\vee}{\alpha\beta}}).$$

Annuler X_λ équivaudrait à supposer que la torsion vectorielle reste nulle dans la nouvelle connexion.

2. *Interprétation physique.* — Nous plaçant à présent dans le cadre d'une théorie affine de la gravitation, nous pouvons obtenir des équations de champ relatives aux $\Psi_{\mu\nu}$ en leur imposant de respecter les équations de champ que la théorie assigne à $R_{\lambda\mu}(\Delta)$. Ainsi en théorie d'Einstein et Schrödinger classique, Δ est identique à une connexion L dont le vecteur de torsion $L_{\underset{\vee}{\rho}}$ est nul

(9) $$L_{\underset{\vee}{\rho}} = 0,$$

tandis que nous avons (Γ_μ, arbitraire; λ, constante cosmologique)

(10) $$R_{\mu\nu}(L) - \lambda g_{\mu\nu} = \frac{2}{3}(\partial_\mu\Gamma_\nu - \partial_\nu\Gamma_\mu).$$

Supposons que V_n est un espace d'Einstein pour la même constante λ. Alors son tenseur de Ricci, défini par les $\left\{ {\gamma \atop \alpha\beta} \right\}(g_{\mu\nu})$, vérifie l'équation (10) avec un Γ_μ qui est nul. Faisons varier (9) et (10) moyennant (5). Il vient

(11) $$\nabla^\rho\Psi_{\underset{\vee}{\mu\rho}} = 0,$$

(12) $$(\Delta + 2\lambda)\Psi_{\underline{\mu\nu}} = \nabla_\mu k_\nu + \nabla_\nu k_\mu,$$

(13) $$(\Delta - 2\nabla^2 + 2\lambda)\Psi_{\underset{\vee}{\mu\nu}} + \frac{4}{3}(\partial_\mu\delta\Gamma_\nu - \partial_\nu\delta\Gamma_\mu) = 0.$$

En raison de (11), k_ν se réduit à $k_\nu(\Psi_{\underline{\alpha\beta}})$. Adoptons la généralisation riemannienne de la condition supplémentaire étudiée par A. Peres [4], soit

(14) $$\nabla_\mu k_\nu + \nabla_\nu k_\mu = K\Psi_{\underline{\mu\nu}} \qquad (K = \text{Cte}),$$

alors (12) se réduit à

$$(15) \qquad (\Delta + 2\lambda - K)\Psi_{\underline{\mu\nu}} = 0,$$

équation obtenue par A. Lichnérowicz ([5]) à partir d'un processus de variation quelque peu différent.

Notre méthode présente l'avantage de respecter les équations de champ sans faire varier λ. Mais elle introduit la condition (14) que les propagateurs de Lichnérowicz ([5]) associés à l'opérateur $\Delta + 2\lambda - K$ ne vérifient point.

([1]) A. LICHNÉROWICZ, *Les théories relativistes de la gravitation et de l'Électromagnétisme*, Masson, Paris, p. 250.

([2]) Δ est au signe près le laplacien de de Rham. On pose $\nabla^2 = \nabla_\rho \nabla^\rho$.

([3]) Mme BLANCHETON, *Thèse*.

([4]) ASHER PERES, *Bull. of the Res. council of Israël*, vol. 8 F, no 4, avril 1960.

([5]) A. LICHNÉROWICZ, Cours professé au Collège de France.

RELATIVITÉ. — *Ondes monochromatiques en Relativité générale.* Note (*) de M. **André Avez**, présentée par M. Joseph Pérès.

Sur un espace-temps décrivant un schéma fluide parfait-champ électromagnétique le vecteur quadrifréquence d'une onde monochromatique vérifie un système d'équations aux dérivées partielles du premier ordre. L'existence de telles ondes limite la généralité des potentiels de gravitation.

Définition 1. — *Étant donné un espace-temps* V_4 *de point courant* (x^α), *nous appelons ondes monochromatiques définies sur* V_4 *les fonctions* $\exp(iU(x^\alpha))$, *où* $U(x^\alpha)$ *est à valeurs réelles et de classe* C^2, *telles que* $\nabla_2 \exp(iU(x^\alpha)) = 0$.

Un calcul facile donne les

Théorème 1 : $\nabla_2 \exp iU = 0 \Leftrightarrow \nabla_1 U = 0,\ \nabla_2 U = 0.$

Théorème 2 : $\nabla_2 \exp iU = 0$ *est invariante par la substitution* $U \to f(U)$, *où f est une fonction arbitraire de classe* C^2.

Posons de façon définitive $\varphi_\alpha = \partial_\alpha U$, de telle sorte que $(1/2\pi)\,\varphi_\alpha$ est le vecteur quadrifréquence, les théorèmes 1 et 2 montrent que la définition 1 entraîne la

Définition 2. — *Nous appelons onde monochromatique un champ* φ_α *harmonique (au sens de Hodge) et isotrope* ($\varphi_\alpha\varphi^\alpha = 0$).

Étude de $\nabla_\alpha\varphi_\beta\nabla^\alpha\varphi^\beta$. — Prenons en $x \in V_4$ un repère orthonormé $(\vec{e}_0, \vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$: $\vec{e}_0.\vec{e}_0 = 1$, $\vec{e}_i.\vec{e}_i = -1$ $(i = 1, 2, 3)$. On peut toujours choisir ce repère de telle sorte que $\vec{\varphi}$ soit dans le plan $(\vec{e}_0, \vec{e}_1)$, ses projections sur les axes ayant des mesures algébriques positives ou nulles. De $\varphi_\alpha\varphi^\alpha = 0$ on tire

$$(1)\qquad \varphi_1 = \varphi_0, \qquad \varphi_\alpha\nabla^\alpha\varphi_\beta = 0,$$

soit $\varphi_0\nabla_0\varphi_\beta = \varphi_1\nabla_1\varphi_\beta$, c'est-à-dire, avec (1) :

$$(2)\qquad \nabla_0\varphi_\beta = \nabla_1\varphi_\beta,$$

$$\nabla_\alpha\varphi_\beta\nabla^\alpha\varphi^\beta = \sum_{\alpha,\lambda} g^{\alpha\alpha}g^{\lambda\lambda}(\nabla_\alpha\varphi_\lambda)^2 = \sum_\lambda g^{\lambda\lambda}[(\nabla_0\varphi_\lambda)^2 - (\nabla_1\varphi_\lambda)^2 - (\nabla_2\varphi_\lambda)^2 - (\nabla_3\varphi_\alpha)^2],$$

avec (2) :

$$\nabla_\alpha\varphi_\beta\nabla^\alpha\varphi^\beta = \sum_\lambda -g^{\lambda\lambda}[(\nabla_2\varphi_\lambda)^2 + (\nabla_3\varphi_\lambda)^2].$$

En développant et en tenant compte de (2) et de $\nabla_\alpha\varphi_\beta = \nabla_\beta\varphi_\alpha$:

$$\nabla_\alpha\varphi_\beta\nabla^\alpha\varphi^\beta = (\nabla_2\varphi_2)^2 + 2(\nabla_2\varphi_3)^2 + (\nabla_3\varphi_3)^2 \geqq 0.$$

L'égalité n'est possible que si $\nabla_2\varphi_2 = \nabla_2\varphi_3 = \nabla_3\varphi_3 = 0$. Dans ces conditions, si l'on pose

$$(3)\qquad V_0 = V_1 = \frac{1}{2\varphi_0}\nabla_0\varphi_0, \qquad V_2 = \frac{1}{\varphi_0}\nabla_0\varphi_2, \qquad V_3 = \frac{1}{\varphi_0}\nabla_0\varphi_3,$$

on voit que

$$\nabla_\alpha \varphi_\beta = \varphi_\alpha V_\beta + \varphi_\beta V_\alpha.$$

De (3) on tire d'ailleurs $\varphi^\alpha V_\alpha = \varphi_0 V_1 - \varphi_1 V_0 = 0$. D'où le

THÉORÈME 3. — *Si φ_α est un vecteur isotrope et fermé, $\nabla_\alpha \varphi_\beta \nabla^\alpha \varphi^\beta \geq 0$, l'égalité n'étant obtenue que si $\nabla_\alpha \varphi_\beta = \varphi_\alpha V_\beta + \varphi_\beta V_\alpha$, où V_α est tel que $V_\alpha \varphi^\alpha = 0$. Il en résulte, en particulier, $\nabla^\alpha \varphi_\alpha = 0$.*

En schéma fluide parfait-champ électromagnétique, le tenseur de Ricci de V_4 s'écrit, avec les notations usuelles :

$$R_{\alpha\beta} = \chi\left[(\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}(\rho - p) + \frac{1}{4} F_{\lambda\mu} F^{\lambda\mu} g_{\alpha\beta} - F_{\alpha\rho} F_\beta{}^\rho\right] - \frac{1}{2} g_{\alpha\beta}\, k;$$

k, constante cosmologique. Donc

$$R_{\alpha\beta}\varphi^\alpha \varphi^\beta = \chi\left[(\rho + p)(u_\alpha \varphi^\alpha)^2 - N(\varphi^\alpha F_{\alpha\rho})\right].$$

Mais $(\rho + p)(u_\alpha \varphi^\alpha)^\alpha \geq 0$, $N(\varphi^\alpha F_{\alpha\rho}) \leq 0$ car $\varphi^\alpha F_{\alpha\rho}$ est orthogonal au vecteur isotrope φ^ρ. D'autre part l'identité $R_{\alpha\beta}\varphi^\alpha = \nabla^\alpha \nabla_\beta \varphi_\alpha - \partial_\beta \nabla^\alpha \varphi_\alpha$ contractée en φ^β donne, compte tenu de $\nabla_\alpha \varphi^\alpha = 0$, $\varphi^\beta \nabla_\alpha \varphi_\beta = 0$:

$$R_{\alpha\beta}\varphi^\alpha \varphi^\beta + \nabla_\alpha \varphi_\beta \nabla^\alpha \varphi^\beta = 0.$$

D'après ce qu'on vient de voir et le théorème 3, le premier membre ne comporte que des termes positifs ou nuls, donc

$$(\rho + p)(u^\alpha \varphi^\alpha)^2 = 0, \qquad N(\varphi^\alpha F_{\alpha\rho}) = 0, \qquad \nabla_\alpha \varphi_\beta \nabla^\alpha \varphi^\beta = 0.$$

Mais u^α est unitaire et φ_α isotrope, donc $(u^\alpha \varphi_\alpha)^\alpha > 0$ et $\rho = 0$, $p = 0$; $\varphi^\alpha F_{\alpha\rho}$ est isotrope et orthogonal au vecteur isotrope φ^ρ, donc $F_{\alpha\rho}\varphi^\alpha = \lambda . \varphi_\rho$. Enfin, d'après le théorème 3 :

$$\nabla_\alpha \varphi_\beta = \varphi_\alpha V_\beta + \varphi_\beta V_\alpha, \qquad \text{avec} \quad \varphi^\alpha V^\alpha = 0.$$

D'où le

THÉORÈME 4. — *En schéma fluide parfait-champ électromagnétique, l'existence d'une onde monochromatique entraîne*

$$\rho = 0, \qquad p = 0, \qquad \nabla_\alpha \varphi_\beta = \varphi_\alpha V_\beta + \varphi_\beta V_\alpha, \qquad F_{\alpha\rho}\varphi^\alpha = \lambda . \varphi_\rho.$$

Le théorème 4 montre que

$$R_{\alpha\beta}\varphi^\alpha = \chi\left[\frac{1}{4}\varphi_\beta F_{\lambda\mu} F^{\lambda\mu} - \varphi^\alpha F_{\alpha\rho} F_\beta{}^\rho\right] - \frac{1}{2}\varphi_\beta\, k,$$

mais

$$\varphi^\alpha F_{\alpha\rho} F_\beta{}^\rho = \lambda \varphi_\rho F_\beta{}^\rho = -\lambda^2 \varphi_\beta,$$

donc

$$R_{\alpha\beta}\varphi^\alpha = \varphi_\beta\left[\chi\left(\frac{1}{4} F_{\lambda\mu} F^{\lambda\mu} + \lambda^2\right) - \frac{1}{2} k\right],$$

or

$$R_{\alpha\beta}\varphi^\alpha = \nabla^\alpha \nabla_\beta \varphi_\alpha = \nabla^\alpha(\varphi_\beta V_\alpha + \varphi_\alpha V_\beta) = \varphi_\beta(V^2 + \nabla^\alpha V_\alpha) + \varphi^\alpha \nabla_\alpha V_\beta,$$

donc

$$\varphi^\alpha \nabla_\alpha V_\beta = \varphi_\beta\left[\chi\left(\frac{1}{4} F_{\lambda\mu} F^{\lambda\mu} + \lambda^2\right) - \nabla_\alpha V^\alpha - V^2 - \frac{1}{2} k\right]. \tag{4}$$

Cette dernière formule et $\varphi^\alpha \nabla_\alpha \varphi_\beta = 0$ montrent que

THÉORÈME 5. — *Le plan défini par les vecteurs φ_α et V_α reste parallèle à lui-même le long des rayons, trajectoires de φ_α. C'est un invariant.*

Formules auxiliaires. — De $V_\alpha \varphi^\alpha = 0$ et de $\nabla_\alpha \varphi_\beta = \varphi_\alpha V_\beta + \varphi_\beta V_\alpha$ on tire aisément

$$(5)\qquad \varphi^\alpha \nabla_\gamma V_\alpha = -V^2 \varphi_\gamma.$$

Dans l'identité de Ricci :

$$R_{\gamma\alpha\beta\delta}\varphi^\delta = (\nabla_\gamma \nabla_\alpha \varphi_\beta - \nabla_\alpha \nabla_\gamma \varphi_\beta,$$

remplaçons $\nabla_\alpha \varphi_\beta$ par sa valeur. Développons et tenons compte de (5) et de $\nabla_\alpha \varphi_\beta = \nabla_\beta \varphi_\alpha$, il vient

$$(6)\qquad R_{\gamma\alpha\beta\delta}\varphi^\delta = (T_{\gamma\alpha} - T_{\alpha\gamma})\varphi_\beta + \varphi_\alpha T_{\gamma\beta} - \varphi_\gamma T_{\alpha\beta}, \qquad \text{où} \quad T_{\gamma\alpha} = \nabla_\gamma V_\alpha - V_\gamma V_\alpha.$$

Contractons les deux membres de (5) en tenant compte de $\varphi^\alpha \varphi_\alpha = 0$ et de (4) et (5) :

$$R_{\gamma\alpha\beta\delta}\varphi^\delta \varphi^\alpha = a\,\varphi_\beta \varphi_\gamma, \qquad \text{où} \quad a = 2\nabla^\alpha V_\alpha + V^2 - 2\chi\left(\frac{1}{4}F_{\lambda\mu}F^{\lambda\mu} + \lambda_3\right).$$

Avec les notations de Bel (²) on a

$$\check{R}_{\alpha\beta\lambda\mu}\varphi^\beta \varphi^\mu = \frac{1}{2}\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}R^{\gamma\delta}{}_{\lambda\mu}\varphi^\beta \varphi^\mu = \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}[T^{\gamma\delta}\varphi_\lambda + \varphi^\delta T^\gamma{}_\lambda]\varphi^\beta,$$

or $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}\varphi^\delta \varphi^\beta = 0$, donc

$$\check{R}_{\alpha\beta\lambda\mu}\varphi^\beta \varphi^\mu = \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}T^{\gamma\delta}\varphi_\lambda \varphi^\beta.$$

En calculant les composantes de $\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}T^{\gamma\delta}\varphi^\beta$ dans le repère du théorème 3, on le trouve proportionnel à φ_α, d'où :

THÉORÈME 7 :

$$R_{\gamma\alpha\beta\delta}\varphi^\delta \varphi^\alpha = a.\varphi_\gamma \varphi_\beta,$$
$$\check{R}_{\alpha\beta\lambda\mu}\varphi^\beta \varphi^\mu = b.\varphi_\alpha \varphi_\lambda.$$

Si, en particulier, l'espace-temps est vide, une condition nécessaire pour qu'il existe des ondes monochromatiques non triviales ($\varphi_\alpha \not\equiv 0$) est qu'on soit dans l'un des cas II ou III de Bel (¹).

(*) Séance du 24 mai 1961.

(¹) L. BEL, *Thèse*, C. D. V. et S. E. D. E. S., Paris.

RELATIVITÉ. — *Système elliptique pour le problème des conditions initiales.*
Note de Mme **Yvonne Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

La méthode des coordonnées harmoniques [1] permet d'écrire très simplement sous forme d'un système elliptique les équations du problème des conditions initiales en Relativité générale, en prenant pour inconnues les densités tensorielles G^{i0} et G^{00}. Extension au cas des équations de Maxwell-Einstein.

Il semble intéressant, pour étendre à la Relativité générale certains procédés de quantification, de donner une formulation des équations des conditions initiales (contraintes) portant sur les données de la métrique sur deux variétés d'espace, ou, à la limite, sur la métrique d'une variété d'espace et ses dérivées transversales [Wheeler [2], Sharp [3]]. La méthode des coordonnées harmoniques pour l'obtention du système des conditions initiales [4] permet de montrer très simplement que les densités tensorielles G^{ij} et $\partial_0 G^{ij}$ [5] peuvent être données arbitrairement, les inconnues G^{i0} et G^{00} (qui déterminent les lignes de temps) satisfaisant à un système elliptique dont on peut construire, localement, une infinité de solutions.

Cas purement gravitationnel. — Soient $G^{\alpha\beta}$ les densités tensorielles correspondant à une métrique de la Relativité générale, $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$. Les équations des conditions initiales sur une variété V_3 (soit $x^0 = 0$ en coordonnées locales) s'obtiennent en coordonnées harmoniques en éliminant les dérivées secondes $\partial^2_{00} G^{0\mu}$ entre les équations d'Einstein [6] :

$$2\,|g|^{\frac{1}{2}}\, S^{\alpha\beta} \equiv g^{\lambda\mu}\, \partial^2_{\lambda\mu}\, G^{\alpha\beta} + H^{\alpha\beta} = 0 \tag{1}$$

($H^{\alpha\beta}$ ne dépend que des $G^{\lambda\mu}$ et de leurs dérivées premières) et les équations

$$\partial_0\left(|g|^{\frac{1}{2}}\, F^\mu\right) = 0, \tag{2}$$

où

$$|g|^{\frac{1}{2}}\, F^\mu \equiv \partial_\lambda G^{\lambda\mu} = 0 \tag{3}$$

sont les conditions d'harmonicité.

On trouve ainsi pour équations initiales :

$$\Delta G^{0\mu} + 2 g^{i0}\, \partial^2_{i0}\, G^{0\mu} - g^{00}\, \partial^2_{i0}\, G^{i\mu} + H^{0\mu} = 0 \qquad \text{pour} \quad x^0 = 0 \tag{4}$$

(on a posé $\Delta \equiv g^{ij}\, \partial^2_{ij}$), avec, évidemment

$$\partial_\lambda G^{\lambda\mu} = 0 \qquad \text{pour} \quad x^0 = 0. \tag{5}$$

Donnons-nous arbitrairement, sur V_3, G^{ij} et $\partial_0 G^{ij}$ les équations (5) déterminent les $\partial_0 G^{0j}$. Les inconnues restantes sont les G^{i0} et G^{00}, $\partial_0 G_{00}$ étant donné sur V_3 en fonction des G^{i0} par (5). Les équations (4) s'écrivent

$$(6) \qquad \left.\begin{array}{l} \Delta G^{0j} = g^{00}\,\partial^2_{i0}\,G^{ij} - 2g^{0i}\,\partial^2_{i0}\,G^{0j} - H^{0j} \\ \Delta G^{00} - 2g^{0i}\,\partial^2_{ij}\,G^{0j} = g^{00}\,\partial^2_{i0}\,G^{i0} - H^{00} \end{array}\right\} \text{pour} \quad x^0 = 0.$$

Les deuxièmes membres ne dépendent, outre les quantités données arbitrairement, que des dérivées des inconnues d'ordre $\leqq 1$. Le système quasi-linéaire (6) est elliptique si V_3 est orientée dans l'espace (les caractéristiques sont celles de Δ) : il admet, localement, une infinité de solutions. On peut construire une solution de (6) par approximations successives, dans un domaine assez petit, à l'aide d'une fonction de Green de l'opérateur Δ.

Équations de Maxwell-Einstein. — On obtient encore des conditions initiales sur une variété V_3 ($x^0 = 0$) analogues à (6), mais où figure de plus au deuxième membre $2\,|\,g\,|^{1/2}\,\tau^{0\mu}$, en éliminant les dérivées secondes $\partial^2_{00}\,G^{0\mu}$ entre les équations d'Einstein en coordonnées harmoniques $S^{0\mu} = \tau^{0\mu}$ ($\tau^{\alpha\beta}$, tenseur de Maxwell) et les équations (2). Une condition supplémentaire, extension de la condition classique sur le potentiel vecteur électromagnétique φ^α, s'obtient en supposant que φ^α satisfait à la condition de normalisation de Lorentz :

$$\delta\varphi = -\nabla_\alpha\varphi^\alpha = 0$$

ou, en posant $\Phi^\alpha = |\,g\,|^{1/2}\,\varphi^\alpha$,

$$(7) \qquad \partial_\alpha \Phi^\alpha = 0.$$

Écrivons, par analogie avec le cas gravitationnel, les équations de Maxwell sous la forme

$$(d\delta + \delta d)\,\varphi + \frac{1}{2}R\varphi = 0$$

(φ, forme linéaire définie par φ^α, d et δ opérateurs de différentiation et codifférentiation sur la variété espace-temps, R courbure scalaire de cette variété, nulle dans le vide). Φ^0 vérifie une équation de la forme

$$(8) \qquad g^{\lambda\mu}\,\partial^2_{\lambda\mu}\,\Phi^0 + K^0 = 0,$$

où K^0 ne dépend que des $G^{\alpha\beta}$, Φ^α et de leurs dérivées premières. Par élimination de $\partial^2_{00}\,\Phi^0$ entre (7) et (8) on obtient la condition initiale

$$(9) \qquad \Delta\Phi^0 = -2g^{0i}\,\partial^2_{i0}\,\Phi^0 - g^{00}\,\partial^2_{i0}\,\Phi^i - K^0 \qquad \text{sur} \quad x^0 = 0.$$

Si l'on se donne arbitrairement sur V_3 ($x^0 = 0$), G^{ij}, $\partial_0 G^{ij}$, Φ^i et $\partial_0 \Phi^i$ [$\partial_0 G^{0\mu}$ et $\partial_0 \Phi^0$ sont alors déterminés par (5) et (7)] les équations des conditions initiales [(6) modifié et (9)] sont, comme (6), un système elliptique où les inconnues G^{0j} et Φ^0 jouent des rôles analogues [8].

(1) Nous préférons cette dénomination à celle d'isothermes jusqu'à présent utilisée dans les Ouvrages français.

(2) C. W. Misner et J. A. Wheeler, *Ann. Phys.*, 2, 1957, p. 527.

(3) D. Sharp, *Thèse*, Princeton University, 1960.

(4) Y. Fourès-Bruhat, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1384.

(5) α, β et tout indice grec = 0, 1, 2, 3; i, j et tout indice latin = 1, 2, 3.

(6) *Cf.* F. Hennequin (7) pour cette expression.

(7) F. Hennequin, *Thèse*, Paris, 1956.

(8) La théorie unitaire de Jordan Thiry rend compte de cette analogie.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les moments électriques et magnétiques multipolaires en Relativité restreinte.* Note (*) de M. **Henri Bacry**, présentée par M. Louis de Broglie.

On se propose tout d'abord de définir de façon rigoureuse les moments multipolaires en Relativité et d'utiliser ensuite les résultats obtenus pour reconsidérer dans tous ses détails la théorie des électrons de Lorentz, *en tenant compte des moments de tous les ordres.*

Les définitions peuvent être trouvées par deux voies différentes utilisant toutes deux des développements limités. Il est remarquable de constater un parfait accord dans les deux cas.

Première méthode. — On considère un point O *quelconque* de la molécule étudiée et une ligne d'univers L_0 arbitraire décrite par ce point O. L_0 est définie par son équation paramétrique $x(\tau)$ où τ désigne le temps propre de O. Les particules constituant la molécule sont de charge q_i et ont pour coordonnées $x(\tau)+\xi_i(\tau)$. Utilisant alors l'expression du quadripotentiel A créé en un point a par la molécule, on obtient

$$(1)\qquad 4\pi^2 i A^\mu(a)=\sum_i q_i\int\frac{dx^\mu+d\xi_i^\mu}{(x+\xi_i-a)^2}=\sum_i q_i\int\frac{\dot{x}^\mu+\dot{\xi}_i^\mu}{(x+\xi_i-a)^2}\,d\tau.$$

Effectuons un développement limité autour de L_0, on obtient en posant $r=x-a$ et $\sum q_i=q$:

$$(2)\qquad 4\pi^2 i A^\mu(a)=q\int\frac{\dot{x}^\mu}{r^2}\,d\tau+\sum_i q_i\int\frac{\dot{\xi}_i^\mu}{r^2}\,d\tau-2\sum_i q_i\int\frac{(\xi_i,r)\,\dot{x}^\mu}{r^4}\,d\tau$$
$$-2\sum_i q_i\int\frac{r_\lambda\xi_i^\lambda\dot{\xi}_i^\mu}{r^4}\,d\tau+8\sum_i q_i\int\frac{\left(r_\lambda r_\nu-\frac{1}{2}\delta_{\lambda\nu}r^2\right)\xi_i^\lambda\xi_i^\nu}{r^6}\,\dot{x}^\mu\,d\tau$$
$$+8\sum_i q_i\int\frac{r_\lambda r_\nu-\frac{1}{2}\delta_{\lambda\nu}r^2}{r^6}\,\xi_i^\lambda\xi_i^\nu\dot{\xi}_i^\mu\,d\tau.$$

Les quantités

$$(3)\qquad \delta_0=\sum q_i,\qquad \delta_1=\sum q_i\xi_i,\qquad \delta_2=\sum q_i\xi_i\otimes\xi_i,\qquad \ldots;$$

$$(4)\qquad m_0=\sum q_i\dot{\xi}_i,\qquad m_1=\sum q_i\xi_i\otimes\dot{\xi}_i,\qquad m_2=\sum q_i\xi_i\otimes\xi_i\otimes\dot{\xi}_i,\qquad \ldots,$$

nous conduisent tout naturellement à définir les moments *relatifs à* L_0 :

$$(5)\qquad M_0=\delta_0\otimes\dot{x}+m_0,\qquad M_1=\delta_1\otimes\dot{x}+m_1,\qquad M_2=\delta_2\otimes\dot{x}+m_2.$$

On obtient alors

$$(6)\qquad 4\pi^2 i A(a)=\int\frac{M_0}{r^2}\,d\tau-2\int\frac{rM_1}{r^4}\,d\tau+8\int\frac{\left(r\otimes r-\frac{1}{2}r^2\right)M_2}{r^6}\,d\tau,$$

qui s'écrit encore

$$(7)\qquad 4\pi^2 i A^\mu(a) = \int \frac{1}{r^2} M_0^\mu \, d\tau + \int \frac{\partial}{\partial x^\lambda} \frac{1}{r^2} M_1^{\lambda\mu} \, d\tau + \int \frac{\partial^2}{\partial x^\lambda \partial x^\nu} \frac{1}{r^2} M_2^{\lambda\nu\mu} \, d\tau + \ldots .$$

Les conséquences essentielles sont les suivantes :

1° Le moment dipolaire n'est pas forcément antisymétrique (pour qu'il le soit, il faut qu'on ait invariance du tenseur $\sum q_i \xi_i \otimes \xi_i$, ce qui est le cas dans un régime permanent).

2° Les moments sont relatifs à une ligne d'univers déterminée, excepté le moment unipolaire qui est intrinsèquement défini. En ce qui concerne le moment dipolaire, lors d'un changement de ligne de référence $L_0 \to L_{0'}$, on a

$$(8)\qquad M'_1 = M_1 + q O'O \otimes \dot{G},$$

où G désigne le centre de gravité des charges. Si, de plus, M_1 est antisymétrique, on obtient un théorème analogue à celui de Kœnig.

Deuxième méthode. — La même molécule est supposée placée dans un potentiel A. Le lagrangien s'écrit

$$(9)\qquad \mathcal{L} = \mathcal{L}_0(x, \dot{x}, \xi_i, \dot{\xi}_i) - \sum_i q_i (\dot{x}^\mu + \dot{\xi}_i^\mu) A_\mu(x + \xi_i),$$

où $\mathcal{L}_0$ concerne l'action mutuelle des charges q_i.

Effectuons un développement limité autour de L_0, on obtient l'équation de Lagrange :

$$(10)\qquad \dot{p}_\mu = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial x^\mu} - \sum q_i F_{\mu\nu} \dot{x}^\nu - \sum q_i F_{\mu\nu} \dot{\xi}^\nu - \sum q_i \partial_\lambda F_{\mu\nu} \xi_i^\lambda \dot{x}^\nu - \sum q_i \xi_i^\lambda \dot{\xi}_i^\nu \partial_\lambda F_{\mu\nu}.$$

On a posé

$$(11)\qquad p = \frac{\partial \mathcal{L}_0}{\partial \dot{x}},$$

soit, en utilisant les définitions des quantités ∂, m, M,

$$(12)\qquad \dot{p} = \nabla \mathcal{L}_0 - F.M_0 - (\nabla \otimes F).M_1 - (\nabla \otimes \nabla \otimes F).M_2 + \ldots .$$

On est donc conduit aux mêmes définitions des moments que par la première méthode.

(Noter que dans les équations ci-dessus, les contractions tensorielles se font sur les indices voisins.)

Application à la statistique. — Considérons un ensemble de N corpuscules ponctuels chargés. Le problème de Lorentz consiste à ramener la description de ce système à celle d'un milieu continu et par conséquent à définir des *moyennes*. Généralement ces moyennes sont prises *à la fois* par rapport aux variables d'espace et de temps. Si les premières sont indispensable à cause

du caractère discontinu de la matière, les secondes sont superflues et ce sont elles qui sont responsables de la disparition des moments d'ordre élevé des équations de Maxwell.

Notre calcul possède les avantages suivants :

1° Il envisage le cas où les trajectoires ne sont pas fermées.

2° Il tient compte du fait que les moments sont relatifs au point où on les calcule.

3° Il tient compte du fait que les tenseurs moments ne sont pas forcément antisymétriques.

4° Enfin il tient compte de tous les moments.

Soit x un point quelconque du système parcourant une ligne d'univers L_x et considérons une sphère σ_x spatiale de centre x et de volume V. On utilise alors le développement (2) en effectuant la sommation $\sum_i$ sur les charges se trouvant à l'instant considéré à l'intérieur de σ_x. On définit ensuite les moments moyens $\overline{M} = M/V$ et la relation (7) devient

$$4\pi^2 A^\mu(a) = \int \frac{\overline{M}_0^\mu}{r^2}\, d^4x + \int \frac{\partial}{\partial x^\lambda}\left(\frac{1}{r^2}\right) \overline{M}_1^\lambda\, d^4x + \int \frac{\partial^2}{\partial\lambda^\lambda\,\partial\lambda^\nu}\left(\frac{1}{r^2}\right) \overline{M}_2^{\lambda\nu\mu}\, d^4x + \ldots.$$

Utilisant les identités

$$\square_a\left(\frac{1}{r^2}\right) = \square_x\left(\frac{1}{r^2}\right),$$

$$\int_D \varphi\, \square\left(\frac{\partial}{\partial x^{i_1}}\,\frac{\partial}{\partial x^{i_2}}\cdots\frac{\partial}{\partial x^{i_n}}\,\frac{1}{r^2}\right) d^4x = -(-1)^n 4\pi^2\left[\frac{\partial}{\partial x^{i_1}}\cdots\frac{\partial}{\partial x^{i_n}}\,\varphi(x)\right]_{x=a},$$

on obtient

$$\square_a A^\mu(a) = -\overline{M}_0^\mu(a) + \partial_\lambda \overline{M}_1^{\lambda\mu}(a) - \partial_\lambda\,\partial_\nu \overline{M}_2^{\lambda\nu\mu}(a) + \ldots.$$

Si l'on se borne aux moments d'ordre 1 et 2, on obtient les équations de Maxwell habituelles. On constate alors que les moments M_2, M_3, ... n'intéressent que le potentiel-vecteur et non le potentiel électrostatique.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) W. Pauli, *Theory of relativity*, Pergamon Press, 1958, p. 104.
(2) L. Rosenfeld, *Théorie des électrons*, Hermann, 1951.
(3) W. Dallenbach, *Dissertation*, Zurich, 1918.
(4) Minkowski-Born, *Math. Ann.*, 68, 1910, p. 526.

ACOUSTIQUE. — *Un nouvel interféromètre ultrasonore du genre Pérot et Fabry.* Note (*) de M. **Gaston Laville**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Nous avons réalisé l'interféromètre ultrasonore dont le principe a été exposé dans une Note précédente ([1]).

Cet appareil comprend une grande cuve remplie d'eau dans laquelle un émetteur piézoélectrique envoie un faisceau ultrasonore d'axe horizontal. Dans cette cuve plonge une lame mince A, liée à un chariot guidé par des glissières, et qui se meut en restant perpendiculaire à l'axe du faisceau; son déplacement x est mesuré à l'aide d'une machine à diviser. Une seconde lame B, identique à la première, est maintenue fixe parallèlement à celle-ci. Enfin derrière cette lame se trouve le récepteur, petit pendule déjà décrit antérieurement ([2]), dont le déplacement d, sous l'action de la pression de radiation, est observé et mesuré dans un microscope muni d'un micromètre (*fig.* 1).

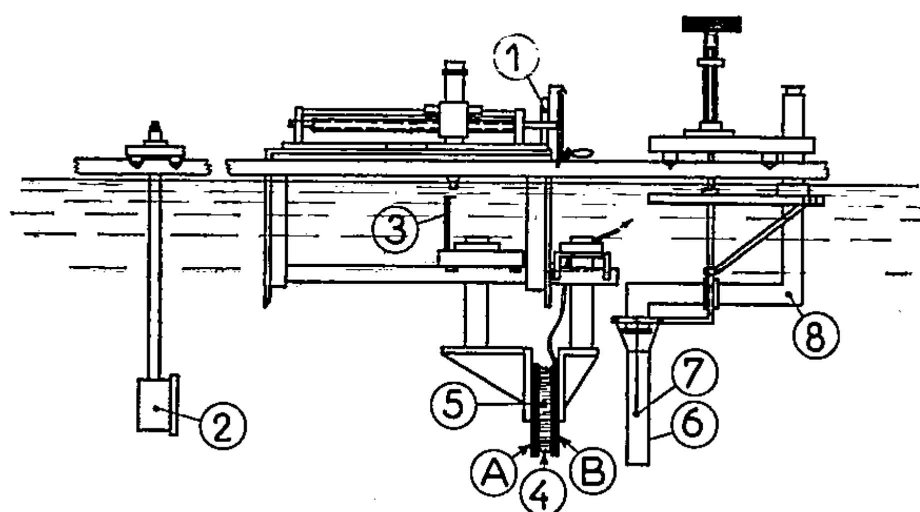


Fig. 1.
1, machine à diviser;
2, émetteur d'ultrasons;
3. index;
4, soufflet en matière plastique;
5, liquide étudié;
6, sac en nylon;
7, pendule;
8, microscope.
A, lame mobile; B, lame fixe.

On construit, d'après le relevé des mesures, la courbe des déplacements d du pendule en fonction des déplacements x de la lame A. Cette courbe est périodique, de période $\lambda/2$, en désignant par λ la longueur d'onde du son dans l'eau. Les maximums et minimums correspondent respectivement aux franges acoustiques claires et obscures.

Nous avons tout d'abord vérifié le principe de l'appareil en utilisant des lames minces A et B de matières plastiques déjà étudiées par la méthode exposée dans la Note ([1]). Ces lames de nylon avaient une densité $\rho_1 = 1{,}25$,

une vitesse de propagation du son $V_1 = 1,83.10^5$ et par conséquent un indice acoustique $\rho_1 V_1 = 2,29.10^5$, un peu supérieur à celui de l'eau $\rho V = 1,5.10^5$.

La courbe obtenue se compose d'une série d'arches toutes semblables, dont la figure 2 représente quelques-unes. Elle ressemble à la courbe des intensités des franges d'égales épaisseurs obtenues en optique avec des lames de verre légèrement inclinées et non argentées. Le contraste des franges « acoustiques » est aussi peu marqué que celui des franges optiques parce que les indices acoustiques des lames de nylon et de l'eau ne sont pas très différents. Sous cette forme, l'interféromètre serait d'une précision médiocre.

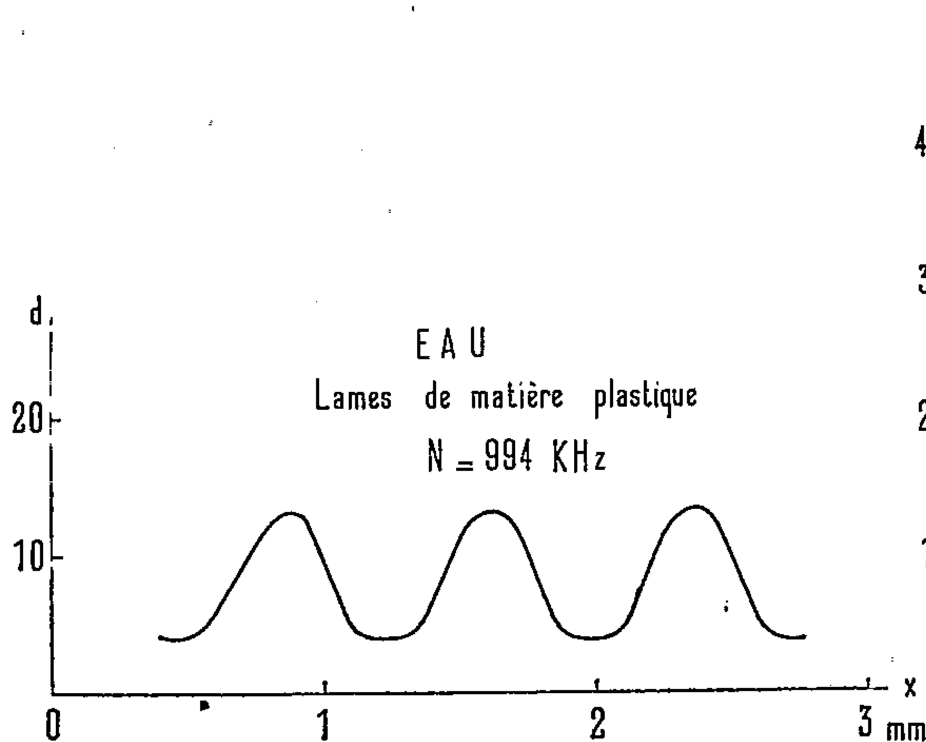


Fig. 2.

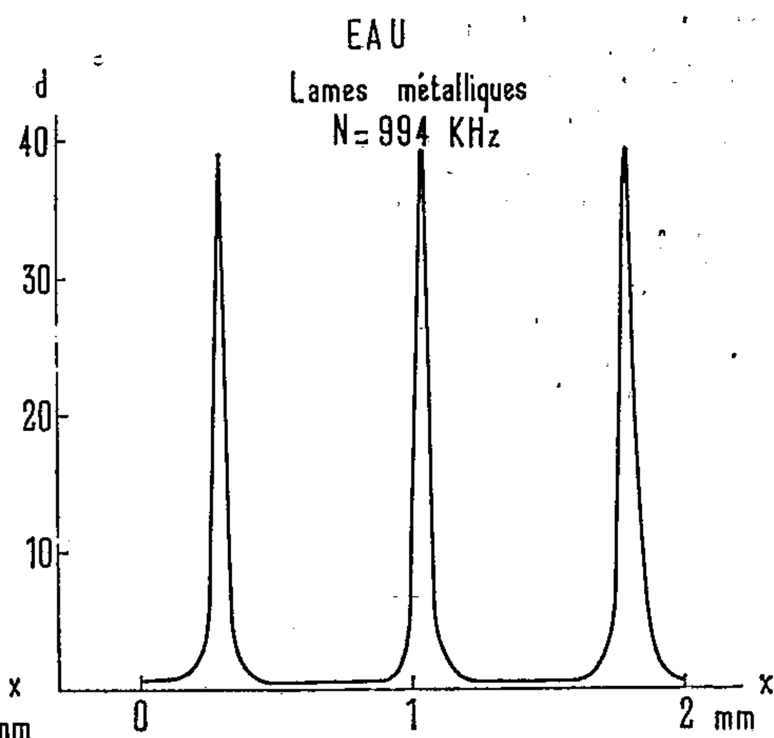


Fig. 3.

Pour augmenter la finesse des franges, nous avons substitué aux lames de nylon des lames de matières d'indice acoustique plus élevé, de duralumin, par exemple, dont l'indice $\rho_2 V_2 = 16,2.10^5$ est plus de 10 fois celui de l'eau.

Cette matière est, aux environs de la fréquence de 1 MHz, absolument dénuée d'amortissement. On peut donc réaliser les lames A et B avec des épaisseurs suffisantes (plusieurs millimètres) pour qu'elles restent bien rigides et puissent supporter une rectification précise des faces. A un nombre entier de longueurs d'onde près, elles constituent des lames quart d'onde, demi-onde ou toute autre fraction d'onde qu'on désire.

Ce sont les lames quart d'onde qui donnent aux franges la plus grande finesse. La figure 3 représente la courbe obtenue avec de telles lames. Les minimums sont presque nuls et les maximums, extrêmement aigus, sont définis avec une précision supérieure à 1/200e de millimètre. L'interféromètre ainsi modifié est analogue à un étalon Pérot et Fabry à lames semi-argentées.

Toutefois, sous cette forme, l'interféromètre ne serait pas d'un emploi très pratique car il exigerait, pour remplir la cuve, des volumes considé-

rables des liquides à étudier. Mais on peut le disposer de façon à permettre l'étude de très petites quantités de liquides autres que l'eau. Pour cela on garnit les bords des deux lames A et B d'un manchon de matière plastique mince plissé comme un soufflet d'accordéon. Cela constitue une petite cuve qui contient le liquide à étudier, lequel provient d'un réservoir extérieur par l'intermédiaire d'un tuyau souple d'alimentation, le soufflet isole le liquide de l'eau de la cuve et permet le déplacement de la lame mobile A. La course du soufflet est faible, moins de 1 cm, et la quantité de liquide utilisée ne dépasse pas quelques centilitres.

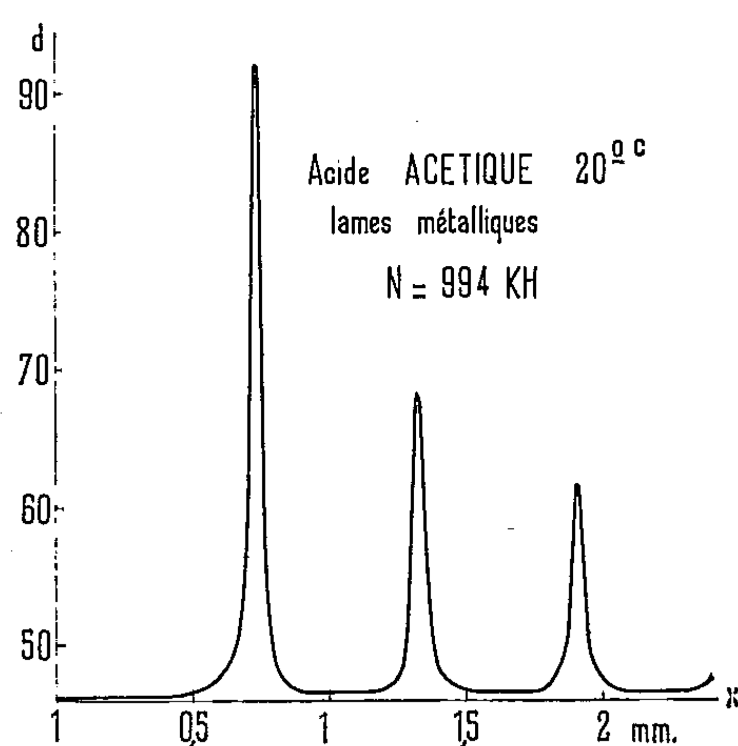


Fig. 4.

Nous avons essayé l'appareil réalisé — et qui est dû à l'habileté technique de M. J.-L. Garnier — sur de l'acide acétique pur.

La figure 4 représente la production des trois premières franges d'une série de dix relevés à la fréquence de 994 KHz et à 20°C.

Malgré l'énorme amortissement caractéristique de cet acide, les maximums sont presque aussi bien marqués que dans le cas de l'eau où l'amortissement est négligeable (*fig.* 3). La vitesse du son qu'on trouve est de 1170 m/s.

Cette nouvelle forme d'interféromètre ultrasonore nous semble présenter de grands avantages. Nous comptons l'utiliser pour l'étude des acides formique, acétique, propionique et autres homologues supérieurs.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) G. LAVILLE et J. MAILLET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1206.

(2) B. LABORY et G. LAVILLE, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1401.

MAGNÉTISME. — *Des conditions d'existence d'un ferromagnétisme faible dans les antiferromagnétiques.* Note (*) de M. **Eugeni Tourov**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie les conditions générales d'existence d'un ferromagnétisme faible, transversal (f. f. t.) et longitudinal (f. f. l.), d'origine relativiste, dans les structures antiferromagnétiques (s. a. f. m.).

Nous caractériserons la structure a. f. m. par le vecteur d'antiferromagnétisme

$$\mathbf{l}=\sum_i \lambda_i \mathbf{S}_i, \qquad (1)$$

où $\mathbf{S}_i$ est le spin de l'atome $i^{\text{ième}}$ et la somme est étendue à tous les sites magnétiques du réseau cristallin. Les coefficients λ_i sont égaux à $+1$ ou à -1 suivant le sens du vecteur $\mathbf{S}_i$ correspondant sur la direction d'antiferromagnétisme (positif ou négatif). Introduisons aussi le vecteur de ferromagnétisme $\mathbf{m}=\sum_i \mathbf{S}_i$. Admettons que les forces d'échange entraînent des configurations a. f. m. de spins colinéaires telles que $|\mathbf{l}|=\sum_i |\mathbf{S}_i|$ et $\mathbf{m}=0$. Chacune de ces structures est entièrement déterminée par son ensemble de λ_i. La s. a. f. m. colinéaire considérée est compatible avec la symétrie du réseau si le vecteur $\mathbf{l}$ correspondant se transforme en lui-même dans toutes les opérations de symétrie du groupe spatial de ce réseau. Cela signifie que chaque opération de symétrie doit permuter dans (1) soit uniquement les termes de même signe ($\lambda_i \to \lambda_i$), soit uniquement les termes de signe contraire ($\lambda_i \to -\lambda_i$) pour tous les sites i ([7]). Dans le premier cas nous appellerons la s. a. f. m. donnée *paire* par rapport à l'opération de symétrie considérée, dans le second cas : *impaire.* En particulier, les translations de réseau ainsi que le centre de symétrie (au cas où il existe) doivent laisser le vecteur $\mathbf{l}$ invariant pour les s. a. f. m. paires par rapport à ceux-ci et changer le signe de $\mathbf{l}$ pour les s. a. f. m. impaires. Cependant le vecteur $\mathbf{m}$ est toujours invariant dans ces transformations.

L'apparition du vecteur $\mathbf{m}\neq 0$ [([1]) à ([6])] dans des s. a. f. m. ne peut avoir lieu que s'il existe dans l'hamiltonien de spins des termes *invariants par rapport à toutes les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal* et de la forme $l_\alpha m_\beta$ ($\alpha, \beta = x, y, z$) ou bien des termes d'ordre plus élevé par rapport à $\mathbf{l}$, mais *linéaires par rapport à* $\mathbf{m}$ [([2]), ([4]), ([5]), ([6])]. On obtient alors les résultats suivants :

1. Le f. f. peut exister seulement dans les s. a. f. m. paires par rapport à toutes les translations et au centre de symétrie du réseau. Il s'ensuit que : *a.* les mailles élémentaires chimique et magnétique doivent coïncider;

b. les sens des spins doivent coïncider dans tous les sites d'un même réseau de Bravais ainsi que dans les sites transformés par le centre de symétrie.

Ces déductions s'appliquent aussi bien au f. f. t. qu'au f. f. l.

2. Considérons un réseau ne comportant qu'un système de sites magnétiques, équivalents par les opérations de symétrie du groupe d'espace. Admettons la constance et l'isotropie du spin pour ces sites :

$$|\mathbf{S}_i|^2 = \text{Cte}. \quad (2)$$

Cette supposition restreint le problème (elle ne découle pas des exigences de la symétrie); elle permet d'examiner séparément le f. f. t., car la condition (2) entraîne $\mathbf{m} \perp \mathbf{l}$ [8]. Pour les hamiltoniens de spins nous pouvons composer le tableau suivant des invariants compatibles avec divers éléments de symétrie et responsables du f. f. t. (respectivement + pour les s. a. f. m. paires et — pour les s. a. f. m. impaires) :

Éléments de symétrie.	Parité de la s. a. f. m.	Invariants.
2_z, σ_z	+	$l_x m_y$, $l_y m_x$, $l_x l_y l_z m_z$
	—	$l_x m_z$, $l_z m_x$, $l_y m_z$, $l_z m_y$
3_z, $\bar{3}_z$	+	$l_x m_y - l_y m_x$, $(l_x \pm i l_y)^3 m_z$
	—	—
4_z, $\bar{4}_z$	+	$l_x m_y - l_y m_x$
	—	$l_x m_x - l_y m_y$, $l_x m_y + l_y m_x$, $l_x l_y l_z m_z$
6_z, $\bar{6}_z$	+	$l_x m_y - l_y m_x$
	—	$(l_x \pm i l_y)^3 m_z$

Notations :

n_z, axe de rotation d'ordre n (simple ou hélicoïdal);
$\bar{n}_z$, axe de rotation-inversion d'ordre n;
σ_z, plan de symétrie (simple ou avec glissement). Les invariants sont déterminés dans un système de coordonnées cartésiennes dont l'axe z est parallèle à l'axe de symétrie considéré (ou bien perpendiculaire au plan de symétrie).

Si les sites magnétiques sont disposés sur un axe de symétrie simple ou sur un plan de symétrie simple, la s. a. f. m. est toujours paire par rapport à ces éléments de symétrie.

Pour trouver les s. a. f. m. qui admettent un f. f., ainsi que les directions du vecteur $\mathbf{l}$ pour lesquelles $\mathbf{m} \neq 0$, nous devons utiliser le tableau pour chaque élément de symétrie du cristal [9]. Dans l'hamiltonien de spins les termes indispensables à la description quantitative du f. f. se trouvent déterminés en même temps. A titre d'exemple nous allons énumérer plusieurs conséquences qui résultent du tableau.

a. Le f. f. ne peut exister dans un cristal orthorhombique où les sites magnétiques se trouvent à l'intersection de deux plans ou de deux axes de symétrie simples.

b. Dans tous les cristaux uniaxes $\mathbf{m} \neq 0$ lorsque le vecteur $\mathbf{l}$ est parallèle à l'axe de symétrie principal.

c. Si le cristal possède des axes **3** ou $\bar{\mathbf{3}}$, le f. f. est possible seulement dans les s. a. f. m. où tous les sites transformés par ces axes ont des spins parallèles.

d. Le f. f. est impossible dans les cristaux cubiques ([10]).

3. Pour que le f. f. l. existe il est nécessaire (et suffisant en principe) d'avoir dans un cristal, en plus de deux ou plusieurs positions non équivalentes des atomes magnétiques, une s. a. f. m. pour laquelle les spins de tous les sites équivalents ont des directions identiques (c'est-à-dire qu'ils appartiennent à un même sous-réseau magnétique). Cette condition peut être violée à cause de l'anisotropie du rapport gyromagnétique [*cf.* ([8])].

(*) Séance du 24 mai 1961.

([1]) A. S. Borovik-Romanov et M. P. Orlova, *J. Expl. Theoret. Fiz.*, 31, 1956, p. 579.

([2]) I. E. Dzialoschinski, *J. Expl. Theoret. Fiz.*, 32, 1957, p. 1547; 33, 1957, p. 1454.

([3]) T. Moriya, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 635.

([4]) T. Moriya, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 91. Les conditions obtenues pour le vecteur **D** dans ce travail découlent immédiatement de notre tableau.

([5]) E. A. Tourov, *J. Expl. Theoret. Fiz.*, 36, 1959, p. 1254.

([6]) E. A. Tourov et V. E. Naïsch, *Fiz. Met. Metalloved*, 9, 1960, p. 10.

([7]) Les vecteurs $\mathbf{S_i}$ se transforment comme des vecteurs axiaux. De cette façon le vecteur **l** se transforme soit comme un vecteur axial, soit avec en plus un changement de signe.

([8]) Si la condition (2) est remplie, le moment *mécanique* longitudinal n'existe pas, mais le moment *magnétique* longitudinal peut exister. Cela peut être causé par l'anisotropie du rapport gyromagnétique *g*, car l'orientation du tenseur *g* peut être différente pour les sites appartenant à des réseaux de Bravais différents ([3]).

([9]) Il suffit d'examiner seulement les opérations de symétrie indépendantes en commençant par l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé.

([10]) Rappelons qu'il s'agit ici de cristaux dans lesquels la s. a. f. m. initiale est colinéaire et peut être décrite par un seul vecteur **l**. Mais si un f. f. t. est observé dans un cristal cubique, cela veut dire qu'il possède une s. a. f. m. essentiellement non colinéaire. Un exemple d'un tel cristal est vraisemblablement donné par UO_2.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble et Institut de Physique du Métal de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Sverdlovsk.*)

MAGNÉTISME. — *Traitements thermiques et aimantations thermorémanentes du composé antiferromagnétique* $Cr_{100}Sb_{94}$. Note (*) de M. **Roger Wendling**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Une trempe d'une température voisine du point de fusion est suivie de recuits à des températures croissantes. Les aimantations thermorémanentes ainsi que leurs températures d'acquisition dépendent fortement de ces traitements thermiques. Les propriétés thermomagnétiques évoluent vers un comportement limite déjà décrit antérieurement ([1]).

1. *Préparation.* — Les constituants sont scellés sous vide dans un tube de quartz à paroi épaisse. La fusion au four à induction est suivie d'une trempe dans un mélange d'eau et de glace depuis l'état liquide. Le composé ainsi obtenu se réduit aisément en une poudre fine à volonté, la totalité du chrome ayant réagi ([2]). Un échantillon de cette poudre est scellé sous vide dans une ampoule de quartz. Un recuit prolongé à 1080°C provoque le frittage de la poudre en un bloc compact.

2. *Traitements thermiques et aimantations thermorémanentes.* — *a.* L'échantillon est trempé de 1080°C dans un mélange d'eau et de glace. Cette trempe est suivie d'un premier recuit à 354°C, avec des interruptions permettant d'étudier d'heure en heure l'évolution des propriétés thermomagnétiques.

Pendant ce recuit, la susceptibilité à 354°C décroît exponentiellement. La valeur initiale est environ $7,5.10^{-6}$ par gramme. La valeur limite d'environ 6.10^{-6} est pratiquement atteinte au bout de 10 h de recuit. Simultanément, au cours du même recuit, on voit apparaître et croître la possibilité d'induire dans la substance des aimantations thermorémanentes σ ([3]), ([4]), obtenues en refroidissant l'échantillon depuis 354°C jusqu'à 15°C dans un champ magnétique H (5 400 Oe). La courbe supérieure de la figure 1 montre la croissance au cours du temps de σ (354°, H, 15°), mesurée à l'ambiante sans qu'aucun champ opposé à σ n'agisse pendant la mesure. La courbe inférieure donne les valeurs σ_{st} subsistant après stabilisation à 15°C, par l'action du champ opposé — H ([3]). Après la première heure de recuit, σ et σ_{st} sont encore nulles. Une croissance rapide s'amorce entre la première et la deuxième heure. Ce phénomène s'observe quelquefois au cours des processus de nucléation. La susceptibilité à 15°C mesurée dans un champ de 5 400 Oe décroît pendant la première heure, de $3,62.19^{-6}$ à $3,51.10^{-6}$. Elle augmente ensuite rapidement pour atteindre la valeur $4,10.10^{-6}$ au bout de 10 h.

σ et σ_{st} se détruisent par un simple échauffement à 354°C, suivi d'un retour à 15°C en l'absence de champ.

Après 10 h de recuit, on obtient la courbe (*a*) de la figure 2 pour σ (T, H, 15°) avec $T \leqq 354$°C.

Les propriétés thermomagnétiques de la substance restent insensibles

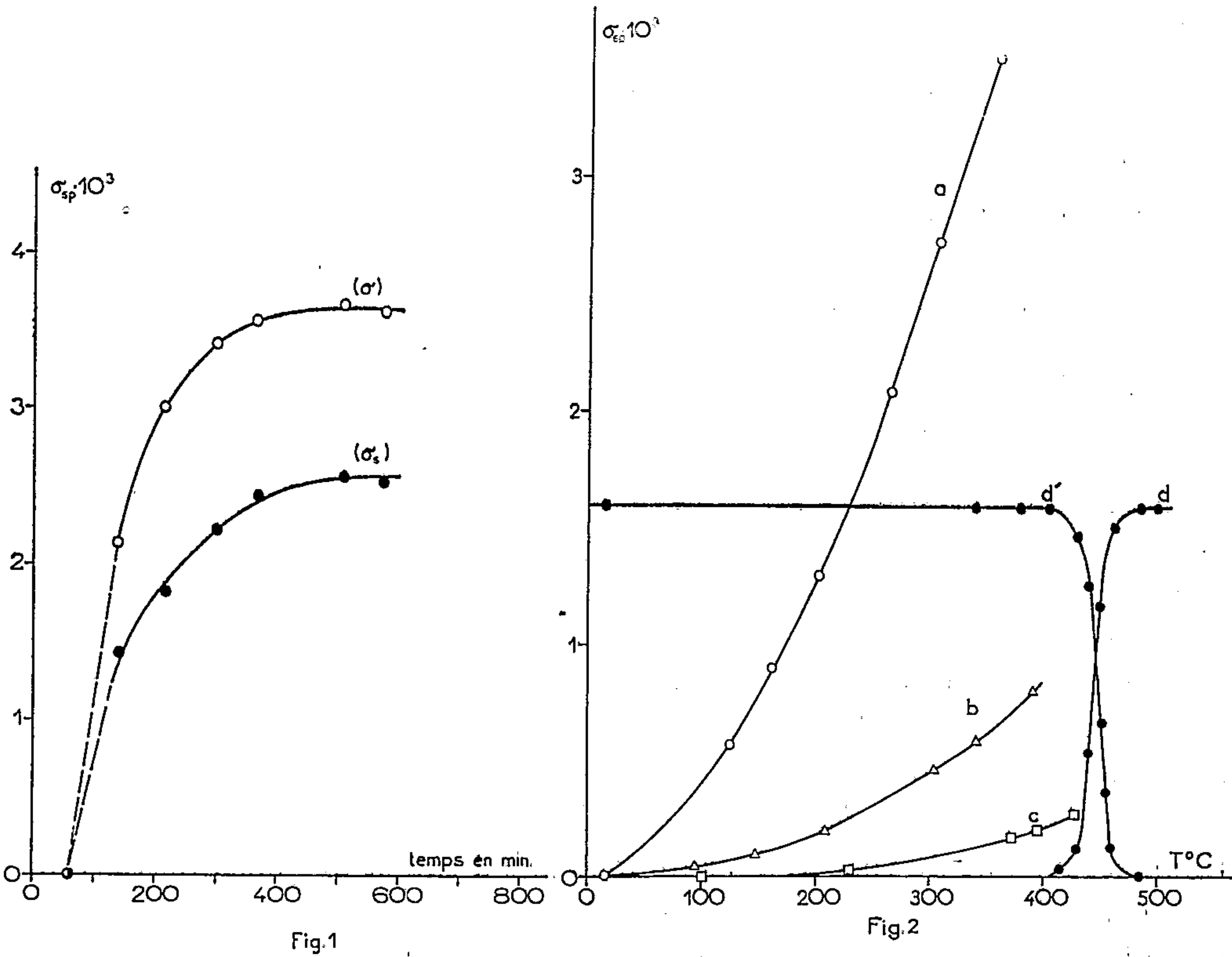


Fig. 1

Fig. 2

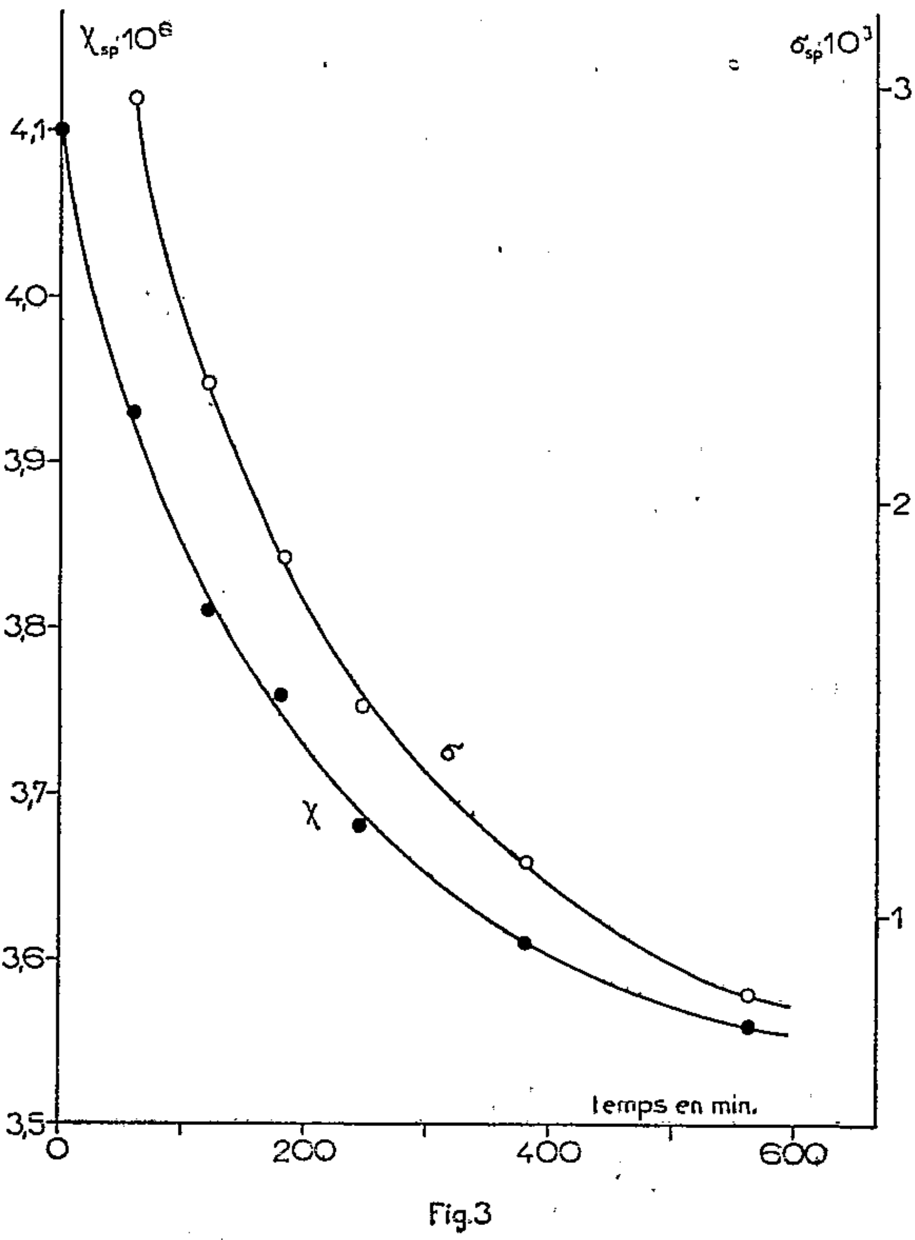


Fig. 3

aux traitements thermiques occasionnés par les mesures aux températures inférieures à 354°C.

b. Après 10 h de recuit à 354°C, la substance a été portée à 392°C. Pendant le recuit à 392°C, la susceptibilité à température ambiante ainsi que σ (392°, H, 15°) décroissent exponentiellement (*fig.* 3). Après 10 h on obtient la courbe (*b*) de la figure 2 pour σ (T, H, 15°) avec $T \leqq 392°C$. Par un recuit à une température inférieure à 392°C, la substance ne subit aucune transformation mesurable. En particulier, il n'est plus possible de revenir à la situation caractérisée par la courbe (*a*) en recuisant à 354°C.

c. Un recuit de 10 h à 428°C conduit à la courbe (*c*) (*fig.* 2).

d. Après un recuit de quelques heures à 500°C, l'intervalle des températures où le refroidissement dans un champ est efficace pour l'induction d'une aimantation thermorémanente, se réduit à environ 60° (*fig.* 2, *d*).

A température ambiante, l'aimantation σ_{st} mesurée après l'action d'un champ opposé — H est maintenant identique à l'aimantation σ mesurée avant l'action de ce champ. (Contrairement à ce qu'on observait après les recuits à 354 et 392°.)

Les valeurs de σ (T, H, 15°) diffèrent selon que l'échantillon a subi, avant le refroidissement dans un champ, l'une ou l'autre des deux variations thermiques suivantes :

1° 15°C → 500°C ⟶ T;

2° 15°C → 500°C → 15°C → T.

Dans les deux cas, l'échauffement à 500°C détruit entièrement toute aimantation rémanente acquise antérieurement.

La courbe (*d*) a été obtenue selon le deuxième procédé. Ceci permet la comparaison avec la courbe (*d'*) montrant la destruction de σ (500°, H, 15°) par des échauffements successifs à des températures croissantes.

Un refroidissement dans un champ depuis des températures T > 500°C donne une aimantation rémanente égale à σ (500°, H, 15°) à condition que le refroidissement de T à 500°C ne soit pas trop rapide. Par les effets combinés de trempes (entre 1080 et 500°C) suivies de recuits (entre 300 et 500°C), un refroidissement dans un champ depuis des températures > 500°C peut donner des aimantations rémanentes dépendant fortement des vitesses de refroidissement. Une trempe brutale dans un champ depuis 1080°C donne une aimantation relativement faible.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) R. Wendling et J. Wucher, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 269.

(2) H. Haraldsen, T. Rosenqvist et F. Gronvold, *Arch. f. Math. Naturv.*, B. L., n° 4, 1948.

(3) L. Néel, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99.

(4) H. Forestier, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 787 et 201, 1936, p. 45.

(*Laboratoire Pierre Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Expérience de passage soudain à la température ordinaire en résonance magnétique électronique.* Note (*) de MM. **Jean-Gérard Théobald** et **Jean Uebersfeld**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous avons réalisé des expériences de passage soudain en résonance paramagnétique électronique à la température ordinaire en balayant en haute fréquence la raie de résonance d'un charbon anthracite.

Lorsqu'on balaye une raie de résonance électronique en des temps courts devant les temps de relaxation, ou du même ordre de grandeur, le moment magnétique n'a pas le temps de suivre la variation du champ continu H_0 et l'aimantation macroscopique M sera abandonnée dans un état de non-équilibre après le passage à la valeur de H_0 correspondant à la résonance. Si la puissance du champ de radiofréquence employée est faible, on se trouve dans le cas de passage dit « soudain », le signal d'absorption paramagnétique montre une série d'oscillations amorties (« wiggles ») après le passage à la résonance. Le phénomène s'observe couramment en résonance nucléaire où les temps de relaxation sont relativement longs (entre 1 s et 1/100e de seconde), mais non en résonance électronique où il n'a été observé qu'à très basse température, lorsque les temps de relaxation sont de l'ordre du 1/1000e de seconde ([1]).

Nous avons observé le phénomène en résonance électronique avec un anthracite des Alpes dont la raie est fine ([2]) (1,35 ± 0,05 gauss) et où les temps de relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2 sont pratiquement égaux (raie homogène) et de l'ordre de 10^{-7} s ([2]). Nous avons repris le dispositif de modulation décrit dans un article précédent ([3]). La bobine de modulation est placée à l'intérieur de la cavité et alimentée par un générateur de fréquence variable.

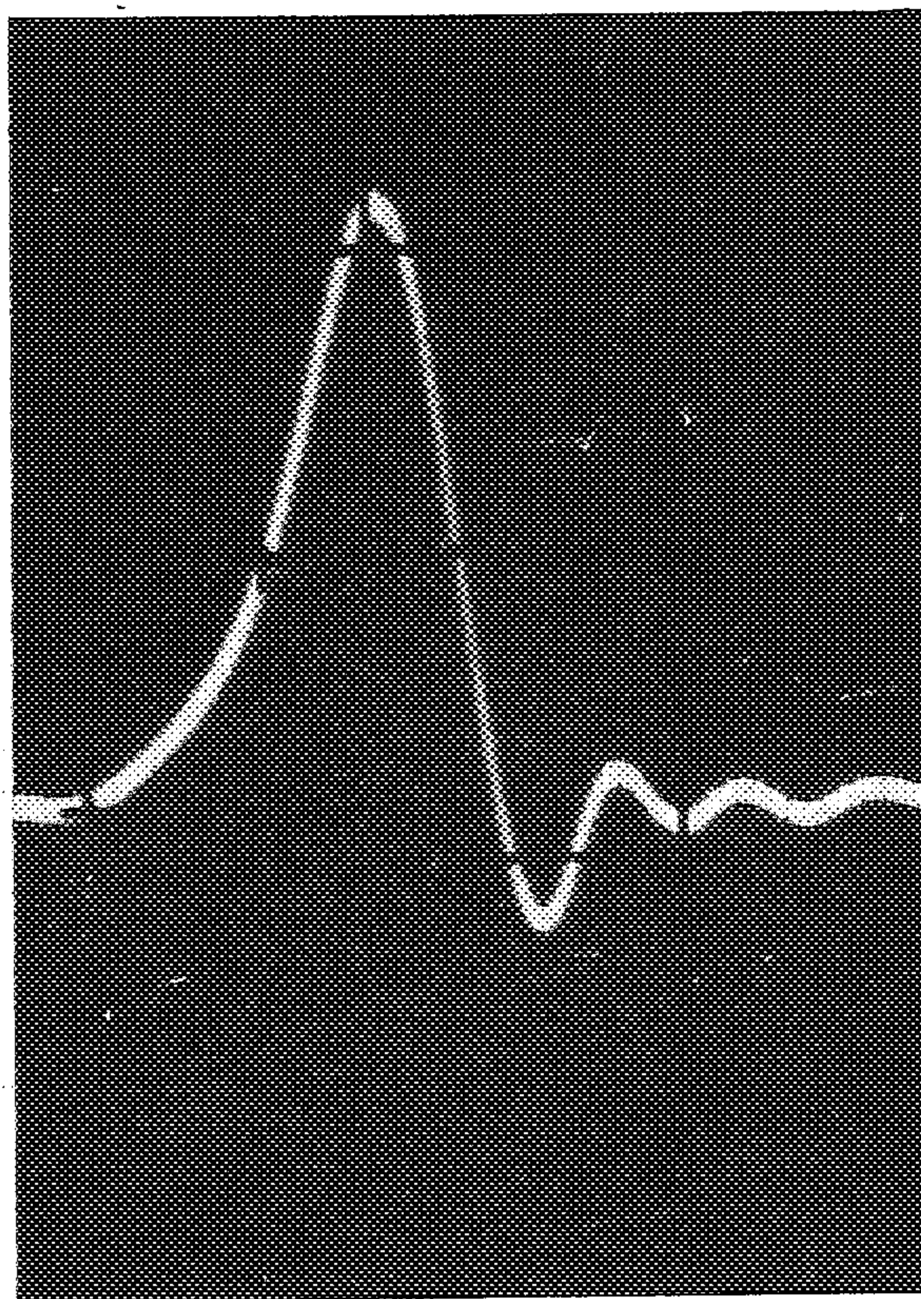
Les fréquences de balayage sont de l'ordre de 1 MHz, le phénomène se produisant à une fréquence double de celle du balayage. Pour observer un tel phénomène à l'oscillographe, un appareil récepteur de grande bande passante est nécessaire, car le signal est riche en harmoniques. L'oscillographe utilisé est un oscillographe à temps de montée rapide (30 MHz de bande passante). La faiblesse des signaux de résonance conduit à l'emploi d'un préamplificateur de gain 1000 et de bande passante suffisante (25 MHz). La figure représente le signal obtenu à l'oscillographe en balayant à une fréquence de 0,740 MHz avec une amplitude de 10 gauss. Le champ tournant hyperfréquence dans la cavité vaut 0,07 gauss. Le balayage horizontal est linéaire en temps. Les conditions de balayage précédentes correspondent bien au passage soudain car on a

$$\gamma H_1^2 \simeq 10^4 \text{ gauss/s} \qquad \text{et} \qquad \frac{dH}{dt} \simeq 2.10^7 \text{ gauss/s}$$

et par suite

$$\gamma H_1^2 \ll \frac{dH}{dt}.$$

Le taux de décroissance des oscillations permet donc de mesurer T_2. On trouve $T_2 = (0,82 \pm 12).10^{-7}$ s. La valeur de T_2 trouvée par cette méthode concorde avec celle obtenue à partir de la largeur de raie en



passage lent, ce qui montre que la bande passante de notre appareil est suffisante pour passer les harmoniques nécessaires et étudier en passage rapide des raies ayant environ 1,5 gauss de large.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) M. WEGER, *Bell Syst. Tech. J.*, 39, 1960, p. 1013.

(2) J. UEBERSFELD, *Thèse*, Paris, 1955; *Ann. Phys.*, 13, n° 1, 1956, p. 391.

(3) J.-G. THÉOBALD et J. UEBERSFELD, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 676.

(Faculté des Sciences, Besançon.)

ÉLECTRONIQUE. — *Stabilité autour de la position d'équilibre d'un asservissement échantillonné et quantifié.* Note (*) de MM. **Gérard Senouillet** et **Pierre Guichet**, transmise par M. Charles Camichel.

Considérant un asservissement du deuxième ordre échantillonné et quantifié, les auteurs étudient par les méthodes du plan de phase et du premier harmonique la stabilité de ce système autour de la position d'équilibre et dégagent une condition pratique de stabilité.

Soit le système de la figure 1.

Il est formé d'un élément continu de fonction de transfert : $K/[p(1+\tau p)]$ d'un élément échantillonneur de période T_s, d'un circuit bloqueur-débloqueur de tension H_0 maintenant la valeur des impulsions constantes entre deux instants d'échantillonnage, et des quantifieurs Q_r et Q_c qu'on supposera équivalents à un système tristable représenté par un relais dont la zone morte est égale à la valeur de sortie.

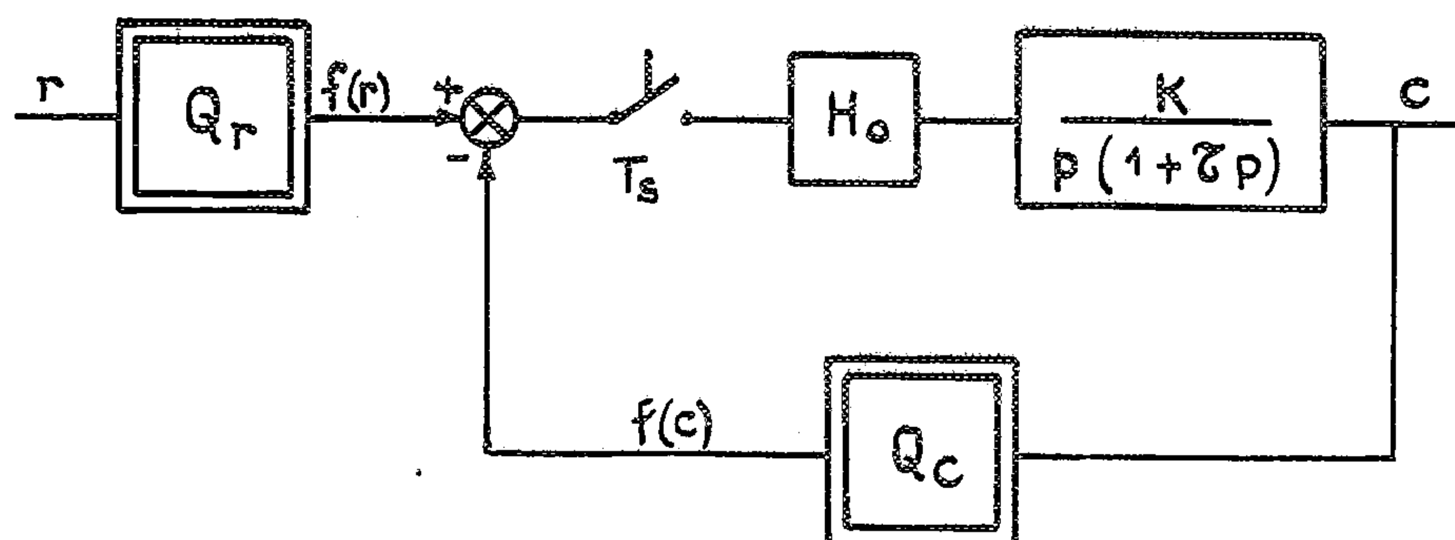


Fig. 1.

L'étude du comportement du système autour de la position d'équilibre a été faite par deux méthodes :

1. *Méthode du plan de phase.* — La méthode du plan de phase a montré :

a. que si les quantifieurs d'entrée et de sortie n'étaient pas identiques et superposables, il existait toujours des oscillations entretenues de faible amplitude et de fréquence en général égale à π/T_s;

b. que dans le cas où la condition précédente était satisfaite il pouvait exister, suivant les valeurs des paramètres définissant l'élément fixe (K, gain en boucle ouverte; τ, constante de temps), des cycles limites. Mais il n'a pas été possible de définir leurs conditions d'existence;

c. qu'il est possible de dégager une condition pour qu'aucune oscillation ne puisse se produire lors d'un recalage. Cette condition simple s'énonce :

$$K \leqq \frac{1}{\tau + T_s}.$$

2. *Méthode du premier harmonique.* — La méthode du premier harmonique, mise en œuvre en considérant le quantifieur, l'échantillonneur et le circuit bloqueur, comme un seul élément non linéaire a permis de dégager les conditions d'auto-oscillation de la boucle pour une entrée fixe. On a montré notamment :

1° que ces oscillations avaient une période multiple entier de T_s;

2° que la valeur moyenne de ces oscillations était comprise entre $-q/2$ et $+q/2$ si la fonction de transfert de l'élément continu présente au moins une intégration;

3° que le domaine d'existence de ces oscillations pouvait être représenté dans le plan KT_s et τ/T_s par la courbe 3 de la figure 2.

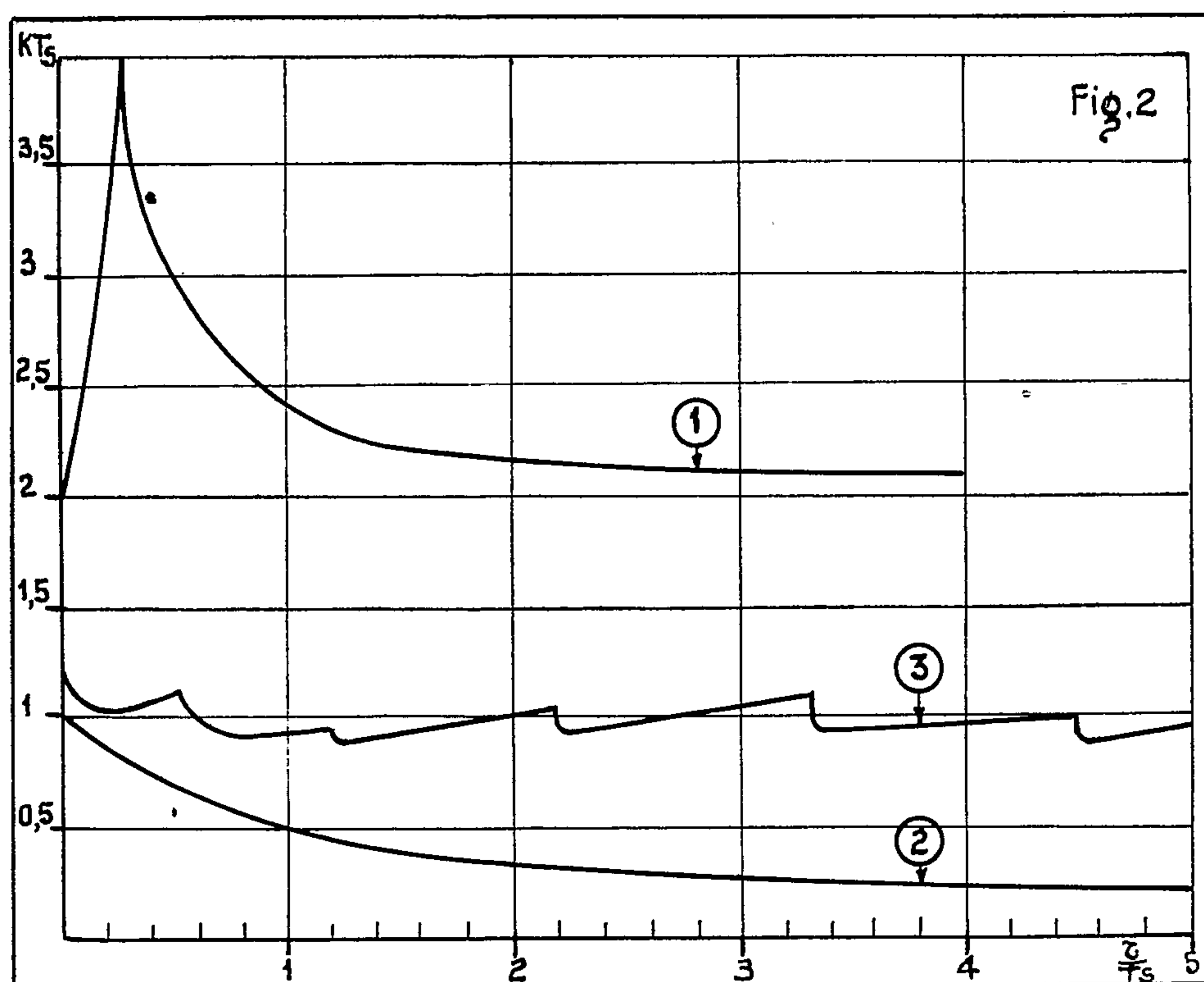


Fig. 2.

Sur cette figure ont été aussi tracées la courbe 1 délimitant le domaine de stabilité du système linéaire échantillonné; la courbe 2 représentant la condition de non oscillation fournie par la méthode du plan de phase.

3. *Résultats.* — Des essais effectués sur une simulatrice analogique ont montré :

1° que, lorsque le quantifieur était assimilé à un élément tristable, les résultats théoriques obtenus par la méthode du premier harmonique étaient valables avec une marge d'erreur inférieure à 10 %;

2° que, lorsque le quantifieur était assimilé à un élément comportant deux échelons, les conditions d'oscillation sur un échelon étaient toujours valables et les conditions d'oscillations sur deux échelons étaient moins restrictives (à τ égal, K de 50 % plus grand) que les conditions d'oscillation sur un seul échelon. Nous avons admis ce résultat pour n échelons.

Des essais effectués sur un système réel de conversion digital analogique ont apporté une confirmation expérimentale aux résultats trouvés ci-dessus. Ils ont notamment montré qu'en *pratique pour obtenir une bonne réponse à un échelon position il était nécessaire de respecter la condition* $K \leq 1/(\tau + T_s)$.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) G. Senouillet et P. Guichet, *Étude de la stabilité d'un asservissement échantillonné et quantifié* (Conférence à la Société française des Radioélectriciens le 31 mai 1960).

(2) G. Senouillet et P. Guichet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3210.

(3) F. Mullin et E. Jury, *Trans. A. I. E. E.*, juillet 1959.

(4) C. K. Chow, *Trans. A. I. E. E.*, 73, 1954, p. 51-64.

(*S. T. C. A. N., Paris* et *Laboratoire de Génie électrique de l'E. N. S. E. E. H. T.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Étude de l'erreur dans l'intégration numérique des trajectoires paraxiales en Optique électronique des systèmes de révolution.* Note (*) de Mlle **Renée Lapeyre**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Établissement de formules donnant une valeur approchée de l'erreur lorsqu'on intègre numériquement l'équation différentielle des trajectoires paraxiales par la méthode de Runge-Kutta.

Nous nous proposons dans cette Note de calculer une valeur approchée de l'erreur résultant de l'intégration numérique d'une équation différentielle du type

$$y'' + f(x)\, y = 0 \tag{1}$$

par la méthode de Runge-Kutta ([1]).

Nous supposerons dans cet exposé que la fonction $f(x)$ est connue exactement.

Désignons par $e_n(x_n)$ l'erreur au point x_n :

$$e_n(x_n) = y_n - y_0(x_n)$$

et par e_n sa valeur approchée effectivement calculée.

Si l'on néglige les erreurs d'arrondi qui peuvent toujours être éliminées en travaillant en multiple précision, l'erreur e_n est due uniquement aux erreurs de troncature qui apparaissent lorsqu'on substitue à l'équation différentielle (1) les formules générales du type de Runge-Kutta.

Nous nous proposons d'étudier la propagation de ces erreurs à partir de la connaissance de l'erreur de troncature sur un pas.

Soit $y_{n+1}(h)$ la valeur calculée au point x_{n+1} lorsque le pas est h; et $y_{n+1}(h/2)$ la valeur calculée au même point lorsque le pas est $h/2$; en admettant que l'erreur sur un pas ε_{n+1} est de la forme Ch^k, k désignant l'ordre infinitésimal de l'erreur, on obtient successivement pour la fonction et sa dérivée les expressions suivantes :

$$\varepsilon_{n+1} = \frac{y_{n+1}(h) - y_{n+1}\left(\dfrac{h}{2}\right)}{2^{k-1} - 1}, \qquad \varepsilon^{*}_{n+1} = \frac{y'_{n+1}(h) - y'_{n+1}\left(\dfrac{h}{2}\right)}{2^{k-1} - 1}.$$

Appelons $\bar{y}_{n+1}$ et $\bar{y}'_{n+1}$ les valeurs approchées calculées au point x_{n+1} lorsque e_n et e^{*}_n sont les erreurs commises sur la détermination de y_n et de y'_n au $n^{\text{ième}}$ pas, $\bar{y}_{n+1}$ et $\bar{y}'_{n+1}$ représentant les valeurs qui seraient obtenues si l'on avait $e_n = e^{*}_n = 0$.

L'erreur propagée est

$$\eta_{n+1} = \bar{y}_{n+1} - \bar{y}_{n+1}, \qquad \eta^{*}_{n+1} = \bar{y}'_{n+1} - y_{n+1}.$$

A l'ordre $q = 2$ pour $\theta_1 = 1$, les formules de Runge-Kutta s'écrivent

$$x_{n1} = x_n + h,$$
$$x_{n1} = y_n + h y'_n,$$
$$y_{n+1} = y_n + h y'_n + \frac{h^2}{6}(2 y''_n + y''_{n1}),$$
$$y'_{n+1} = y'_n + \frac{h}{2}(y''_n + y''_{n1})$$

et par suite :

$$\bar{y}_{n+1} = y_n + e_n + h(y'_n + e'_n) = y_n + e_n + h e'_n,$$
$$\bar{y}_{n+1} = y_n + e_n + h(y'_n + e'_n) + \frac{h^2}{6}[2\psi(x_n, y_n + e_n) + \psi(x_{n1}, y_n + e_n + h e'_n)],$$
$$y'_{n+1} = y'_n + e'_n + \frac{h}{2}[\psi(x_n, y_n + e_n) + \psi(x_{n1}, y_n + e_n + h e'_n)],$$

avec

$$\psi(x, y) = -f(x) y.$$

Appliquons le théorème de la moyenne, on en déduit

$$\bar{y}_{n+1} = y_{n+1} + e_n\left[1 + \frac{h^2}{2}\psi'_y\right] + e'_n h\left[1 + \frac{h^2}{6}\psi'_y\right],$$
$$\bar{y}'_{n+1} = y'_{n+1} + e_n h \psi'_y + e'_n\left(1 + \frac{h^2}{2}\psi'_y\right),$$

d'où

$$\eta_{n+1} = e_n\left(1 + \frac{h^2}{2}\psi'_y\right) + h e'_n\left(1 + \frac{h^2}{6}\psi'_y\right),$$
$$\eta^*_{n+1} = e_n h \psi'_y + e'_n\left(1 + \frac{h^2}{2}\psi'_y\right).$$

A l'ordre $q = 4$, dans le cas des formules de Nystrom [1], on aurait

$$\eta_{n+1} = e_n\left(1 + \frac{h^2}{2}\psi'_y + \frac{h^4}{24}\psi'^2_y\right) + e'_n h\left(1 + \frac{h^2}{6}\psi'_y\right),$$
$$\eta^*_{n+1} = e_n h \psi'_y\left(1 + \frac{h^2}{6}\psi'_y + \frac{h^4}{96}\psi'_y\right) + e'_n\left(1 + \frac{h^2}{3}\psi'_y + \frac{h^4}{24}\psi'^2_y\right),$$

les différentes dérivées partielles ψ'_y étant évaluées à l'intérieur de la bande $x_n \leqq x \leqq x_n + h$.

L'erreur totale au $(n+1)^{\text{ième}}$ pas a donc pour expression

$$e_{n+1} = \varepsilon_{n+1} + \eta_{n+1}, \qquad e^*_{n+1} = \varepsilon^*_{n+1} + \eta^*_{n+1},$$

avec

$$e_1 = \varepsilon_1, \qquad e^*_1 = \varepsilon^*_1.$$

Ces formules ne font intervenir que ψ'_y, c'est-à-dire $f(x)$. Cette méthode est donc particulièrement adaptée au cas des fonctions dont les valeurs f_n se présentent sous forme tabulée.

Nous avons choisi comme exemple numérique celui qui a déjà été traité au cours d'une Note précédente ([1]).

$$y'' + \frac{3}{(1+x^2)^2} y = 0, \quad \text{avec} \quad x_0 = 0, \quad y_0 = 1, \quad y'_0 = 0.$$

Nous comparons dans les tableaux ci-joints, les valeurs obtenues pour l'erreur calculée e_n avec l'erreur $e_n(x)$ déterminée à partir de la connaissance de la valeur exacte.

A l'ordre $q = 2$ et $q = 4$ avec un pas $h = 0,02$, on obtient successivement pour la fonction et sa dérivée :

	$q = 2$.				$q = 4$.			
x.	$10^7 e_n(x)$.	$10^7 e_n$.	$10^7 e_n^*(x)$.	$10^7 e_n^*$.	$10^{11} e_n(x)$.	$10^{11} e_n$.	$10^{11} e_n^*(x)$.	$10^{11} e_n^*$.
0,0.....	000	000	000	000	00	00	00	00
0,1.....	002	001	053	052	04	03	27	26
0,2.....	010	009	117	116	14	14	42	42
0,3.....	025	024	199	198	27	27	45	44
0,4.....	050	048	293	292	40	39	38	37
0,5.....	084	081	388	386	49	48	28	27
0,6.....	127	123	473	470	54	53	20	19
0,7.....	177	173	540	537	56	55	14	14
0,8.....	234	229	589	584	55	55	14	13
0,9.....	294	289	619	613	54	53	15	15
1,0.....	357	351	633	627	51	50	17	17

(*) Séance du 24 mai 1961.

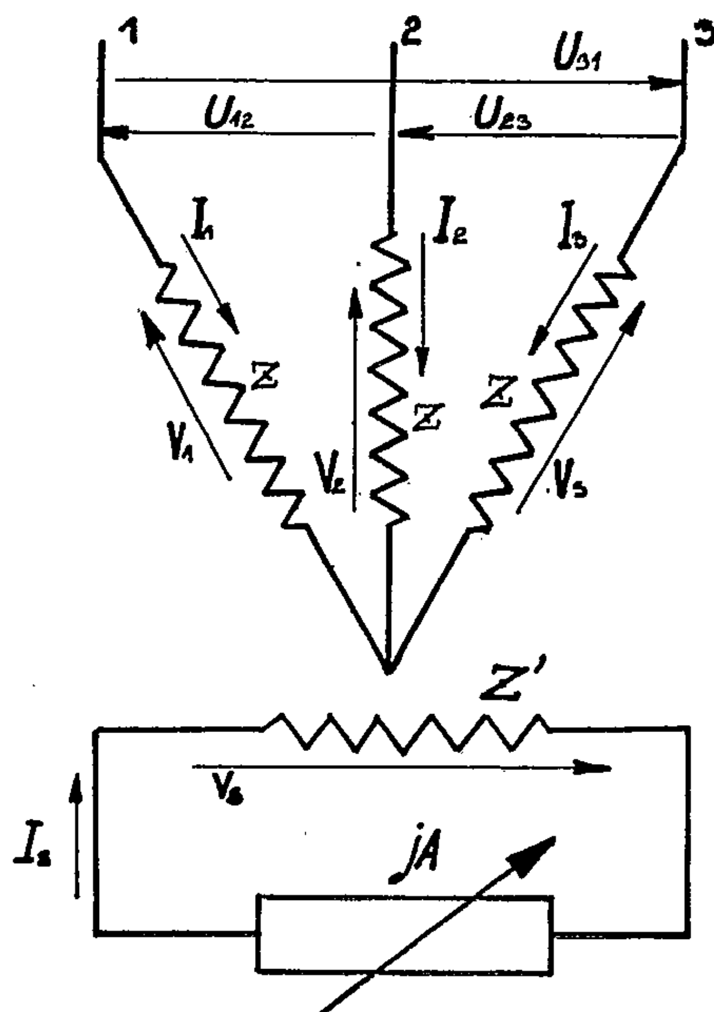
([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 679.

([2]) COLLATZ, *The Numerical Treatment of Differential Equations*, Berlin, 1960.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le fonctionnement d'un compensateur de puissance fluctuante.* Note (*) de MM. **Max Teissie-Solier** et **Pierre Lalangue**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs précisent certaines propriétés d'un dispositif qu'ils ont proposé et présenté dans une précédente Note (1).

Considérons un compensateur de puissance fluctuante triphasé (*figure*) dont les enroulements statoriques se succèdent dans l'espace avec un décalage de $2\pi/3\,p$ dans le sens direct, $2p$ nombre de pôles. Les tensions composées U_{12}, U_{23}, U_{31} sont triphasées équilibrées et forment un système direct, le circuit magnétique n'est pas saturé et les forces magnétomotrices engendrées sont à répartition sinusoïdale.



Soit $\mathcal{M}$ la mutuelle inductance entre deux enroulements primaires et $\mathcal{M}'$ la mutuelle inductance entre l'enroulement secondaire et celui d'une phase primaire lorsque leurs axes coïncident. Si $p\theta$ représente le décalage électrique de l'axe de l'enroulement secondaire par rapport à l'axe de la phase 1 du primaire, on peut écrire

$$(1)\quad \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Z & j\mathcal{M}\omega & j\mathcal{M}\omega & j\mathcal{M}'\omega\cos p\theta \\ j\mathcal{M}\omega & Z & j\mathcal{M}\omega & j\mathcal{M}'\omega\cos\left(p\theta - \frac{2\pi}{3}\right) \\ j\mathcal{M}\omega & j\mathcal{M}\omega & Z & j\mathcal{M}'\omega\cos\left(p\theta - \frac{4\pi}{3}\right) \\ j\mathcal{M}'\omega\cos p\theta & j\mathcal{M}'\omega\cos\left(p\theta - \frac{2\pi}{3}\right) & j\mathcal{M}'\omega\cos\left(p\theta - \frac{4\pi}{3}\right) & Z' \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \\ I_s \end{bmatrix},$$

avec

$$\text{(2)} \qquad I_1 + I_2 + I_3 = 0,$$

$$\text{(3)} \qquad V_s = jAI_s.$$

A est positif dans le cas d'une réactance inductive et négatif dans le cas d'une réactance capacitive.

La recherche des composantes symétriques des courants primaires à partir des équations (1), (2) et (3) conduit à

$$\text{(4)} \qquad I_d = I_{d_0} + I'_d,$$

avec

$$\text{(5)} \qquad I_{d_0} = \frac{V_{1r}}{Z - j\mathcal{M}\omega},$$

$$\text{(6)} \qquad I'_d = -\frac{V_{1r}}{Z - j\mathcal{M}\omega}\,\frac{\frac{9}{4}\mathcal{M}'^2\omega^2}{\left[3(Z - j\mathcal{M}\omega)(Z' + jA) + \frac{9}{2}\mathcal{M}'^2\omega^2\right]},$$

$$\text{(7)} \qquad I'_i = I_i = -\frac{V_{1r}}{Z - j\mathcal{M}\omega}\,\frac{\frac{9}{4}\mathcal{M}'^2\omega^2\,\underline{\big|-2p\theta}}{\left[3(Z - j\mathcal{M}\omega)(Z' + jA) + \frac{9}{2}\mathcal{M}'^2\omega^2\right]},$$

et

$$\text{(8)} \qquad I_s = -\frac{V_{1r}\frac{9}{2}\mathcal{M}'\omega\,\underline{\Big|\frac{\pi}{2} - p\theta}}{3(Z - j\mathcal{M}\omega)(Z' + jA) + \frac{9}{2}\mathcal{M}'^2\omega^2}.$$

I_{d_0} représente le courant absorbé dans la phase 1 du primaire lorsque le secondaire est ouvert et V_{1r} la tension simple entre la phase 1 et le neutre du réseau d'alimentation.

Résistances et fuites magnétiques étant négligées, on obtient :

$$\text{(9)} \qquad I_0 = \frac{V_{1r}\,\underline{\Big|-\frac{\pi}{2}}}{\mathcal{L}_1\omega},$$

$$\text{(10)} \qquad I'_d = \frac{V_{1r}}{3A}\left(\frac{N_2}{N_1}\right)^2\underline{\Big|-\frac{\pi}{2}},$$

$$\text{(11)} \qquad I'_i = \frac{V_{1r}}{3A}\left(\frac{N_2}{N_1}\right)^2\underline{\Big|-\frac{\pi}{2} - 2p\theta}$$

et

$$\text{(12)} \qquad I_s = \frac{V_{1r}}{A}\left(\frac{N_2}{N_1}\right)\underline{\Big|\frac{\pi}{2} - p\theta}.$$

avec N_1 et N_2 nombre de spires d'une phase primaire et de l'enroulement secondaire-$\mathcal{L}_1$ inductance cyclique du primaire.

La puissance fluctuante mise en jeu par le compensateur de la forme 3 V_{1r} I_i est exprimée par

$$S_f = \frac{V_{1r}^2}{A}\left(\frac{N_2}{N_1}\right)^2 \underline{\Big| -\frac{\pi}{2} - 2p\theta}, \tag{13}$$

Le réglage de son module s'opère en agissant sur la valeur de A, celui de sa phase par modification du décalage $p\theta$. L'appareil, branché en parallèle avec un circuit triphasé déséquilibré ou un circuit monophasé, permet donc par la mise en œuvre d'une puissance fluctuante, de compenser le déséquilibre des courants appelés sur le réseau triphasé.

Afin de vérifier les résultats théoriques, nous avons utilisé un compensateur bipolaire : primaire 220 V entre phases, puissance apparente 2 600 VA, secondaire 220 V. La réactance A était constituée par une capacité de 32,5 μF. Le tableau montre la bonne concordance avec les relevés expérimentaux.

θ degrés	I'd amp ⌊degré Théorique	I'd amp ⌊degré Experimental	Ii amp ⌊degré Théorique	Ii amp ⌊degré Experimental	Sf Volt. amp. ⌊degré Théorique	Sf Volt. amp. ⌊degré Experimental
⌊58°.30′	1,72 ⌊-90°	1,65 ⌊88°.30′	1,72 ⌊-207°	1,73 ⌊-208°.30′	681,12 ⌊-207°	685,08 ⌊208°.30′
⌊43°.30′	1,72 ⌊-90°	1,85 ⌊89°	1,72 ⌊-177°	1,65 ⌊-169°	681,12 ⌊177°	653,4 ⌊169°
⌊28°.30′	1,72 ⌊-90°	1,6 ⌊89°	1,72 ⌊-147°	1,6 ⌊-145°	681,12 ⌊-147°	633,6 ⌊145°
1°.30′	1,72 ⌊-90°	1,6 ⌊89°	1,72 ⌊-87°	1,75 ⌊86°.30′	681,12 ⌊-87°	693 ⌊86°.30′
16°.30′	1,72 ⌊-90°	1,7 ⌊88°.30′	1,72 ⌊-57°	1,7 ⌊53°	681,12 ⌊-57°	673,2 ⌊53°
31°.30′	1,72 ⌊-90°	1,65 ⌊89°	1,72 ⌊-27°	1,65 ⌊-28°.30′	681,12 ⌊-27°	653,4 ⌊28°.30′
61°.30′	1,72 ⌊-90°	1,5 ⌊90°	1,72 ⌊33°	1,68 ⌊31°.30′	681,12 ⌊33°	652,28 ⌊31°.30′
106°.30′	1,72 ⌊-90°	1,6 ⌊88°.30	1,72 ⌊123°	1,65 ⌊121°.30′	681,12 ⌊123°	653,4 ⌊121°.30′
121°.30′	1,72 ⌊-90°	1,55 ⌊87°	1,72 ⌊153°	1,7 ⌊151°.30′	681,12 ⌊153°	673,2 ⌊151°.30′

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) M. Teissié-Solier et P. Lalangue, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2185.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

OPTIQUE ATOMIQUE. — *Réflexion sélective sur la vapeur de zinc.* Note de Mme **Martha Spitzer**, présentée par M. Francis Perrin.

On a observé la réflexion sélective sur la vapeur de zinc à des pressions de l'ordre de 100 mm Hg, de la raie de résonance 2139 Å de l'atome de zinc. Ce phénomène est l'analogue de celui observé avec la vapeur de cadmium pour la raie 2 288 Å de l'atome de cadmium.

Nous avons repris sur la vapeur de zinc la recherche du phénomène de la réflexion sélective des raies de résonance découvert par R. W. Wood sur la vapeur de mercure et la raie de résonance 2 537 Å [1]. Nous avions dans une publication antérieure [2] montré que le phénomène se manifestait sur la vapeur de cadmium à des pressions plus basses avec la raie de résonance 2 288 Å qui est l'analogue non pas de la raie 2 537 Å qui correspond à un passage interdit singulet-triplet, mais de la raie de résonance vraie singulet-singulet, la raie 1 849 Å, difficile à étudier.

Nous avons voulu vérifier que le zinc montrait les mêmes propriétés avec la raie 2 139 Å l'analogue de la raie 2 288 Å du cadmium. Le montage utilisé pour le cadmium a été entièrement modifié du fait de la moindre volatilité du zinc qui oblige pour avoir des pressions de vapeur du même ordre à augmenter la température des fours de plus de 100° et aussi du fait que la raie 2 139 Å plus éloignée dans l'ultraviolet est plus facilement absorbée sur le trajet optique.

Le tube qui comprend la surface sur laquelle s'effectue la réflexion étudiée est un tube de silice fondue. Sa partie élargie est fermée par deux lames presque parallèles. L'une est une lame légèrement prismatique d'angle 0,015 rad. C'est sur sa surface interne en contact avec la vapeur de zinc que s'effectuera la réflexion sélective. L'autre lame est à faces parallèles, elle fait un angle de 0,05 rad avec la face interne de la première. Cette partie élargie du tube est placée dans un four maintenu à une température toujours supérieure d'au moins 50° à celle du second four qui règle la température de la partie étroite du tube où se trouve condensé l'excès de zinc et par suite règle la pression de la vapeur. Le premier four est muni de deux fenêtres en face l'une de l'autre qui permettent l'une de laisser passer le faisceau incident et les faisceaux réfléchis, l'autre d'avoir pour fond un corps noir froid. La source de lumière est une lampe spectrale Philips à vapeur de zinc dont l'enveloppe de verre ordinaire a été enlevée. Un achromat, silice fondue-fluorine, fait d'une petite ouverture placée devant la lampe une image de dimensions voisines qu'un prisme de quartz utilisé en réflexion totale renvoie sur la face prismatique du tube à vapeur de zinc. On observe alors la réflexion de trois faisceaux. L'un est le faisceau réfléchi sur la face externe de la lame prismatique l'autre celui qui ayant pénétré dans cette lame est réfléchi sur la face interne et en ressort, le

dernier correspond à la partie réfractée par cette face interne, réfléchi par la deuxième lame et retransmis par la première.

Sans que l'achromat ait besoin d'être très diaphragmé. ces trois faisceaux sont distincts. On place sur le trajet du faisceau intéressant, le second, un petit diaphragme de quelques millimètres carrés. Ce faisceau très diaphragmé est concentré par un achromat silice fondue-fluorine. Il traverse un prisme de quartz de Cornu de 60° et les images, pour les diverses radiations de la lampe, de l'image faite sur la face prismatique du tube par le premier achromat, impressionnent une plaque photographique.

On fait des poses de 3 mn sur des plaques 103 *a* O UV Kodak en maintenant aux environs de 900° la température du four le plus chaud. Le four le plus froid contrôlant la pression est porté à des températures qui peuvent atteindre 820°.

Des étalonnages de la plaque ont été effectués par un procédé déjà utilisé et décrit (³).

Des premières expériences et mesures on peut affirmer que le phénomène de la réflexion sélective s'observe très nettement sur le zinc et la raie 2 139 Å à des pressions de l'ordre de 100 mm Hg. A cette pression le pouvoir réflecteur est de l'ordre du double du pouvoir réflecteur de la lame sur le vide. En utilisant ce nombre et par comparaison avec les résultats obtenus sur le cadmium et la raie 2 288 Å, le phénomène paraît se manifester pour le zinc à une pression légèrement plus basse que pour le cadmium.

Aux pressions étudiées jusqu'ici, une réflexion sélective de la raie 3 076 Å, l'analogue de la raie 2 537 Å du mercure, n'est pas observable.

(¹) *Phil. Mag.*, 18, 1909, p. 187; 23, 1912, p. 689.
(²) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 631; 244, 1957, p. 2036.
(³) *J. Phys. Rad.*, 2, 1941, p. 109.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur la contribution des orbitales moléculaires lointaines à la constante d'écran magnétique associée à un noyau.* Note (*) de M. **Jean Guy**, Mlle **Françoise Cabaret** et M. **Jean-René Didry**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans le cadre de l'approximation où la fonction propre électronique attachée à l'état fondamental d'une molécule est supposée convenablement représentée par un produit simple d'orbitales moléculaires réelles, la constante d'écran $\bar{\sigma}_k$ (contribution de la $k^{\text{ième}}$ orbitale à la constante $\bar{\sigma}$, additive dans ces conditions) peut être calculée, pour les orbitales situées à une distance suffisante du noyau considéré, à partir de l'anisotropie d'un tenseur nouveau $\overset{\rightrightarrows}{\mathrm{K}}$ (dont les composantes sont aussi accessibles que celles du tenseur $\overset{\rightrightarrows}{\chi}$ des susceptibilités) et des caractéristiques géométriques de la molécule.

1. Partons de la relation précédemment établie [1]

$$(1)\qquad \bar{\sigma}_k = \frac{\mathrm{Trace}\left(\overset{\rightrightarrows}{\sigma_k}\right)}{3} = \frac{e^2}{6mc^2}\int \frac{\Phi_{0k}^2\,\vec{r}_k.\left(2\vec{r}'_k - \overrightarrow{\mathrm{rot}}.\vec{\mathrm{G}}'_k\right)}{r_k^3}\,d\tau,$$

où Φ_{0k}, $\vec{r}_k$, $\vec{r}'_k$ et $\vec{\mathrm{G}}'_k$ désignent respectivement la $k^{\text{ième}}$ orbitale normée, le vecteur-position pris à partir du noyau étudié (O), le vecteur-position pris à partir du centre de gravité électronique (O′) et la solution conforme aux conditions générales de la mécanique quantique, de l'équation

$$(2)\qquad \nabla^2\left(\Phi_{0k}\vec{\mathrm{G}}'_k\right) - \vec{\mathrm{G}}'_k\,\nabla^2(\Phi_{0k}) = -2\vec{\nabla}\wedge\left(\Phi_{0k}\vec{r}'_k\right).$$

De $\vec{r}_k = \overrightarrow{\mathrm{OO}'} + \vec{r}'_k = \vec{\mathrm{R}} + \vec{r}'_k$, on déduit

$$(3)\qquad \frac{1}{r_k^3} = \frac{1}{\left(\mathrm{R}^2 + 2\vec{\mathrm{R}}.\vec{r}'_k + r'^2_k\right)^{\frac{3}{2}}} \simeq \frac{1}{\mathrm{R}^3}\left[1 - \frac{3\vec{\mathrm{R}}.\vec{r}'_k}{\mathrm{R}^2}\right]$$

lorsque $\vec{\mathrm{R}}$ reste grand par rapport à $\vec{r}'_k$.

Il s'ensuit :

$$(4)\qquad \bar{\sigma}_k \simeq \frac{e^2}{6mc^2\mathrm{R}^3}\int \Phi_{0k}^2\left[\vec{r}_k.\left(2\vec{r}'_k - \overrightarrow{\mathrm{rot}}.\vec{\mathrm{G}}'_k\right)\right]\left[1 - \frac{3\vec{\mathrm{R}}.\vec{r}'_k}{\mathrm{R}^2}\right]d\tau$$
$$\simeq -\frac{2\bar{\chi}_k}{\mathrm{R}^3} - \frac{3e^2}{6mc^2\mathrm{R}^5}\int \Phi_{0k}^2\left[\vec{\mathrm{R}}.\vec{r}'_k\right]\left[\vec{\mathrm{R}}\left(2\vec{r}'_k - \overrightarrow{\mathrm{rot}}.\vec{\mathrm{G}}'_k\right)\right]d\tau.$$

2. Définissons maintenant pour tout élément de volume le tenseur élémentaire symétrique

$$(5)\qquad -\frac{e^2}{8mc^2}\Phi_{0k}^2\left\{\vec{r}'_k\otimes\left[2\vec{r}'_k - \overrightarrow{\mathrm{rot}}.\vec{\mathrm{G}}'_k\right] + \left[2\vec{r}'_k - \overrightarrow{\mathrm{rot}}.\vec{\mathrm{G}}'_k\right]\otimes\vec{r}'_k\right\}d\tau.$$

à partir duquel on aboutit par intégration aux composantes d'un nouveau

tenseur $\vec{\vec{K}}$, soit, en utilisant les coordonnées cartésiennes

$$(6)\qquad K_{uv} = -\frac{e^2}{8mc^2}\int \Phi_{0k}^2 \left\{ u'_k\left(2v'_k - \operatorname{rot}_v \vec{G}'_k\right) + v'_k\left(2u'_k - \operatorname{rot}_u \vec{G}'_k\right) \right\} d\tau.$$

Il suffit d'effectuer la somme $K_{uu} + K_{vv} + K_{ww}$ pour constater que le tenseur $\vec{\vec{K}}$ admet la même trace que le tenseur $\vec{\vec{\chi}}_k$ des susceptibilités (1), propriété que nous exprimerons par

$$(7)\qquad \bar{K} = \frac{\operatorname{Trace}\left(\vec{\vec{K}}\right)}{3} = \bar{\chi}_k = \frac{\operatorname{Trace}\left(\vec{\vec{\chi}}_k\right)}{3}.$$

Si nous choisissons désormais les axes de référence $O'x$, $O'y$ et $O'z$ de manière à réduire à sa diagonale principale la représentation matricielle de $\vec{\vec{K}}$ ($K_{xy} = K_{yz} = K_{zx} = 0$; de tels axes se trouvent d'ailleurs le plus souvent immédiatement connus lorsque l'orbitale possède un nombre suffisant d'éléments de symétrie), $\bar{\sigma}_k$ devient

$$(8)\qquad \bar{\sigma}_k = -\frac{2\bar{\chi}_k}{R^3} - \frac{3e^2}{6mc^2R^5}\Big[X^2\int \Phi_{0k}^2 x'_k\left[2x'_k - \operatorname{rot}_x \vec{G}'_k\right] d\tau$$
$$+ Y^2\int \Phi_{0k}^2 y'_k\left[2y'_k - \operatorname{rot}_y \vec{G}'_k\right] d\tau + Z^2\int \Phi_{0k}^2 z'_k\left[2z'_k - \operatorname{rot}_z \vec{G}'_k\right] d\tau\Big],$$

où X, Y et Z sont les composantes de $\vec{R} = \overrightarrow{OO'}$. Cette relation peut encore se mettre sous la forme

$$(9)\qquad \bar{\sigma}_k = -\frac{2\bar{\chi}_k}{R^3} + \frac{2}{R^5}\left[X^2K_{xx} + Y^2K_{yy} + Z^2K_{zz}\right]$$

soit, en tenant compte de (7)

$$(10)\qquad \bar{\sigma}_k = \frac{2}{3R^5}\left[(X^2 - Y^2)(K_{xx} - K_{yy}) + (Y^2 - Z^2)(K_{yy} - K_{zz}) + (Z^2 - X^2)(K_{zz} - K_{xx})\right].$$

Pour les orbitales lointaines, il apparaît donc, une fois $\vec{G}'_k$ déterminé (au besoin en se servant de l'une des approximations usuelles acceptables), qu'il suffira de calculer les différences $(K_{xx} - K_{yy})$, $(K_{yy} - K_{zz})$ et $(K_{zz} - K_{xx})$ caractéristiques de l'anisotropie de $\left(\vec{\vec{K}}\right)$ pour obtenir $\bar{\sigma}_k$ uniquement à partir de ces différences et de la position relative du noyau et de l'orbitale, définie par X, Y et Z.

3. Les électrons de type σ (Φ_{0k} présentant la symétrie de révolution autour de l'axe $O'z$ de la liaison) forment un cas particulier intéressant pour lequel l'anisotropie est entièrement connue par la seule différence

$$(11)\qquad \Delta\left(\vec{\vec{K}}\right) = K_{zz} - K_{xx} = K_{zz} - K_{yy},$$

d'où

(12) $$\bar{\sigma}_k = \frac{2\Delta}{3R^5}[2Z^2 - X^2 - Y^2].$$

Si le noyau étudié est situé sur l'axe $O'z\left(|\vec{R}| = |Z|\right)$, on voit que $\bar{\sigma}_k = 4\Delta/3R^3$ tandis que pour tout noyau placé sur une perpendiculaire à la liaison et passant par le centre de gravité électronique $\bar{\sigma}_k = -2\Delta/3R^3$. Ces dernières expressions font apparaître une certaine analogie avec les formules valables en magnétisme classique pour le calcul du champ magnétique aux positions principales de Gauss par rapport à un petit aimant. Elles diffèrent nettement des expressions proposées par Stephen (²) ou par Pople, Schneider et Bernstein (³), car les premières utilisent la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}_k$ tandis que les secondes considèrent une anisotropie liée au tenseur $\vec{\vec{\chi}}$ et non au tenseur $\vec{\vec{K}}$ qui vient d'être défini ci-dessus.

Il convient encore d'observer, dans le cas d'une densité électronique à symétrie sphérique, que le terme principal de $\bar{\sigma}_k$ en $1/R^3$ (12) devient nul puisque $\Delta\left(\vec{\vec{K}}\right) = 0$, et cette constatation est cohérente avec le calcul rigoureux précédemment effectué pour une répartition électronique de type hydrogénoïde (⁴).

(*) Séance du 24 mai 1961.

(¹) J. Guy et F. Cabaret, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2854.

(²) M. J. Stephen, *Proc. Roy. Soc.*, A, 242, 1957, p. 264.

(³) J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High-resolution nuclear magnetic resonance*, Mc Graw Hill, New-York, 1959, p. 176.

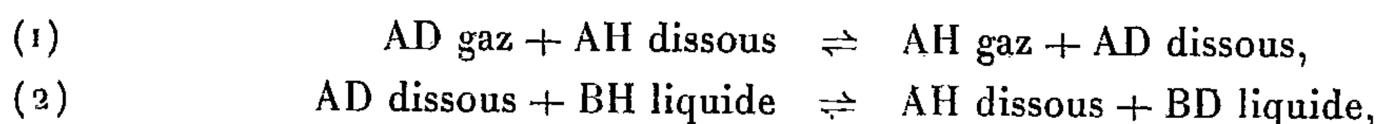
(⁴) J. Guy, F. Cabaret et J. R. Didry, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1296.

(*Laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie et Groupe de Chimie théorique de l'École Polytechnique.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur les processus de catalyse « homogène » conduisant à un échange entre deux phases. Exemple : réactions d'échange isotopique.* Note (*) de MM. **Grégoire Dirian** et **Pierre Grandcollot**, présentée par M. Francis Perrin.

Pour une réaction d'échange entre une phase gazeuse et une phase liquide procédant par catalyse « homogène » en phase liquide, la diffusion dans le liquide et la réaction chimique sont deux étapes simultanées et indissociables. Nous avons pu néanmoins établir des critères permettant de distinguer entre une cinétique homogène vraie et une cinétique pseudo-homogène.

Lorsqu'une réaction met en œuvre un échange isotopique — échange protium-deutérium par exemple — entre une phase gazeuse et une phase liquide, si l'étape chimique se produit dans la phase liquide, le phénomène peut être représenté *schématiquement* par les réactions suivantes :



(1) AD gaz + AH dissous $\rightleftharpoons$ AH gaz + AD dissous,

(2) AD dissous + BH liquide $\rightleftharpoons$ AH dissous + BD liquide,

AH et BH, AD et BD, désignant les espèces chimiques respectivement protiées et deutérées.

La constante de vitesse K_G de la réaction globale est définie par

$$\frac{dN}{dt} = K_G\left(y - \frac{x}{\alpha}\right), \tag{3}$$

où N est le nombre d'atomes-gramme de deutérium transférés d'une phase à l'autre, y la teneur isotopique (AD)/[(AH) + (AD)] du composé hydrogéné de A dans la phase gazeuse, x la teneur (BD)/[(BH) + (BD)] du composé hydrogéné de B dans la phase liquide, et α le facteur de séparation isotopique.

Lorsqu'une telle réaction procède par catalyse hétérogène, on montre [1] que l'étape (2) est régie exclusivement par l'activité spécifique du catalyseur tant qu'on peut considérer comme homogène la composition isotopique du constituant (AH + AD) en solution. Mais on conçoit que cette condition soit d'autant plus difficile à réaliser que l'espèce catalytique est plus dispersée dans la phase liquide. A la limite, cette dispersion est à l'échelle moléculaire : c'est le cas de la catalyse « homogène ».

Un exemple de réaction de ce type est l'échange isotopique entre l'hydrogène gazeux et l'ammoniac liquide catalysé par les ions NH_2^- [2].

Nous avons aussi [3] étudié cette réaction sans pouvoir mettre en évidence avec certitude une indépendance totale de K_G vis-à-vis des conditions de dispersion et de turbulence. Il semble donc que la composition iso topique du constituant (AH + AD) en solution ne puisse pas être considérée comme homogène.

Nous ne nous préoccupons ici que de la constante de vitesse K de l'étape (2), qui inclut les transferts de masse en phase liquide, en sup-

posant que l'étape (1) soit très rapide. La constante de vitesse k de la réaction purement chimique, homogène étant définie par

$$\frac{d^2 I}{dV\, dt} = k\left(y - \frac{x}{z}\right), \tag{4}$$

où I est cette fois le nombre d'atomes-gramme de deutérium transférés d'un constituant à l'autre *dans la phase liquide* et y la teneur isotopique du constituant (AH + AD) en solution, nous avons, en tenant compte du déroulement simultané de la réaction chimique et de la diffusion au sein du liquide immobile ou en mouvement laminaire, calculé K en fonction de k et du coefficient d'inter-diffusion D des espèces AH et AD en solution, dans quelques cas simples.

Pour un liquide d'épaisseur infinie au-delà d'une interface plane I, un calcul analogue à celui de Danckwerts [4], conduit à la relation

$$K = S\sqrt{kD}, \tag{5}$$

où S est l'aire de l'interface gaz-liquide. Nous avons aussi déterminé K pour des modèles plus concrets, parmi lesquels :

a. Lame de liquide d'épaisseur Z limitée par une interface au contact du gaz et une autre au contact d'une paroi, ou lame d'épaisseur 2Z séparée du gaz par deux interfaces; on obtient

$$K = S\sqrt{kD}\,\text{th}\left(Z\sqrt{\frac{k}{D}}\right); \tag{6}$$

b. Goutte de liquide sphérique de rayon Z; on obtient

$$K = S\left[\sqrt{kD}\,\text{coth}\left(Z\sqrt{\frac{k}{D}}\right) - \frac{D}{Z}\right]. \tag{7}$$

Examinons les expressions (6) et (7) dans deux cas limites. Lorsque k ou Z sont grands devant D, elles se ramènent toutes deux à l'expression (5). Lorsque k ou Z sont petits devant D, elles tendent vers l'expression

$$K = Vk, \tag{8}$$

où V est le volume de la phase liquide; c'est-à-dire que la constante de vitesse K mesurée est alors celle de la réaction chimique homogène. La figure 1 montre l'allure de la variation de K en fonction de k.

Le cas le plus général d'une lame liquide de forme quelconque est trop complexe et n'a pas été traité. Mais il est très probable que la relation $K = f(k)$ garde la même allure.

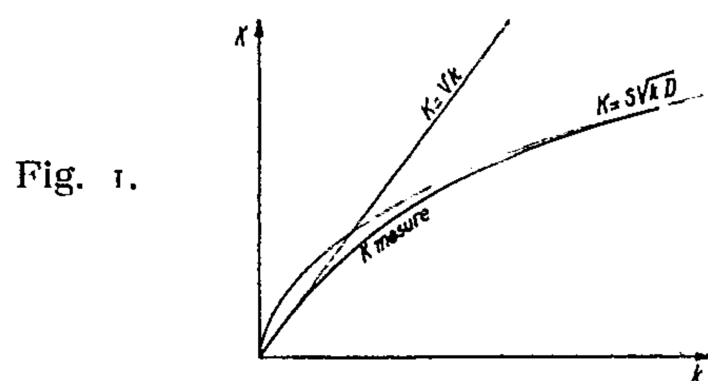


Fig. 1.

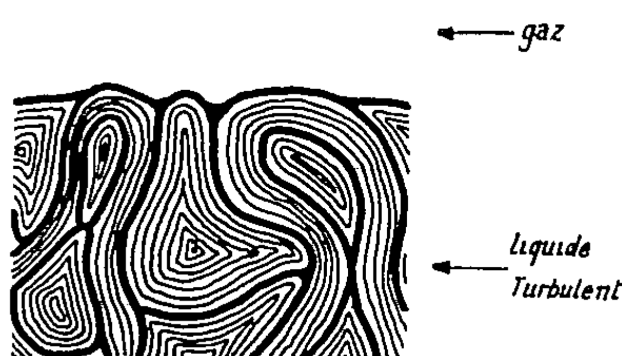


Fig. 2.

Les conséquences de cette conception de la catalyse « homogène » sont :

a. La constante de vitesse réelle Vk de la réaction homogène est très supérieure à la constante de vitesse $S\sqrt{kD}$ de la réaction pseudo-homogène; dans un cas particulier que nous avons étudié, ces deux constantes différaient d'un facteur 100.

b. L'ordre réel de la réaction homogène par rapport au catalyseur est double de l'ordre résultant de la cinétique « pseudo-homogène »; toujours pour la même réaction, nous avons vérifié que l'ordre par rapport à la concentration des ions NH_2^- était en général 1/2, mais s'approchait de 1 aux très faibles concentrations de catalyseur.

De plus, cette constatation se vérifie même lorsque le liquide est très turbulent, contrairement à l'hypothèse de départ. Mais remarquons que le même calcul est applicable, au sein d'un liquide turbulent, à tous les éléments de volume où le liquide peut être considéré comme immobile ou animé d'un mouvement laminaire. Il en résulte que dans la mesure où les transferts de masse aux interfaces entre gaz et liquide, ou entre deux éléments de liquide en mouvement relatif, sont très rapides, les phénomènes ont encore la même allure, à condition de considérer Z et S comme deux paramètres, représentatifs le premier de l'épaisseur moyenne des couches liquides laminaires, le second de la surface totale des interfaces gaz-liquide ou liquide-liquide, visualisées par les lignes épaisses sur la figure 2. S et Z sont évidemment liés entre eux et au volume V du liquide; le premier diminue et le second augmente lorsque la turbulence du liquide croît. Ce modèle permet de rendre compte de l'observation expérimentale ci-dessus.

c. Enfin, l'énergie d'activation de la réaction pseudo-homogène $(K = S\sqrt{kD})$ est évidemment la moyenne arithmétique entre celle de la réaction homogène $(K = Vk)$ et celle du coefficient d'inter-diffusion D; ceci conduit à assigner à la réaction que nous avons étudiée une énergie d'activation réelle sensiblement supérieure aux valeurs précédemment admises.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) R. Montarnal, J. C. Balaceanu et G. Dirian, *Proc. Symp. Isotope Separation*, Amsterdam, 18, 1957, Part III, p. 247.

(2) W. K. Wilmarth et J. C. Dayton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4553.

(3) Travaux C. E. A. à paraître.

(4) P. V. Danckwerts, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 300.

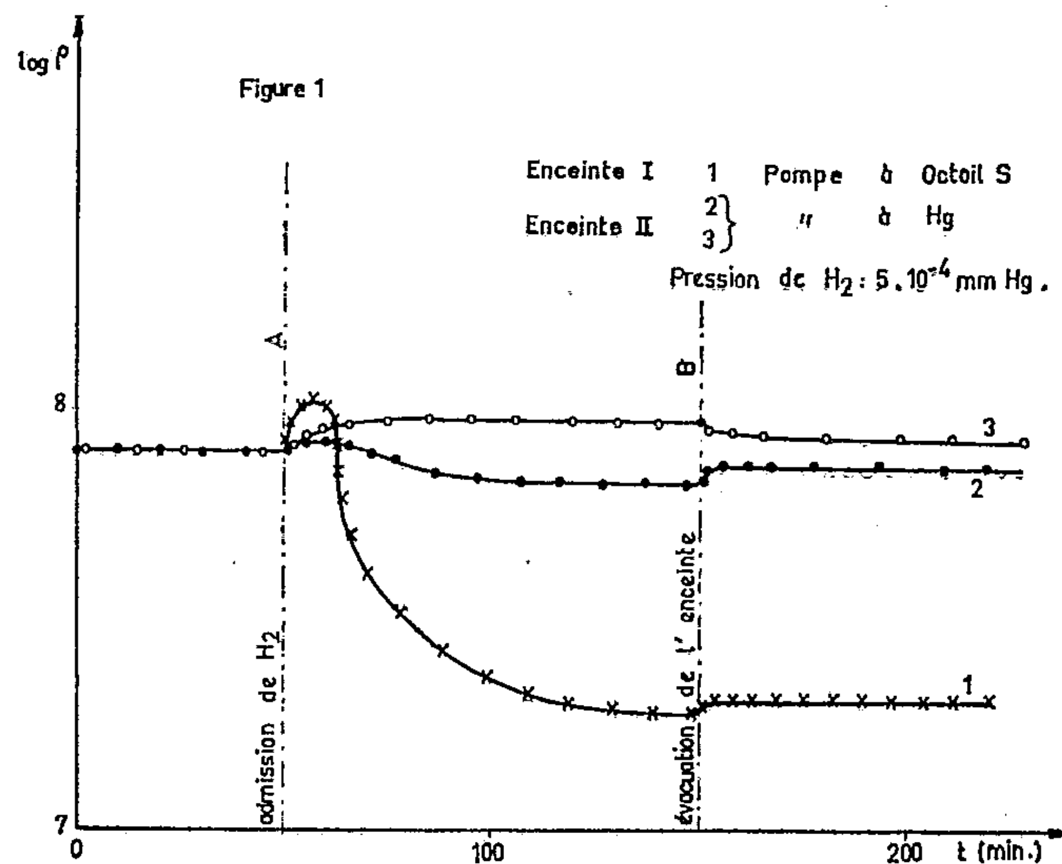
COUCHES MINCES. — *Perturbations causées par le mercure dans l'étude de l'adsorption des gaz par des couches très minces de platine.* Note (*) de M. **Sen Sik Minn**, Mlle **Suzanne Offret** et M. **Boris Vodar**, présentée par M. Gustave Ribaud.

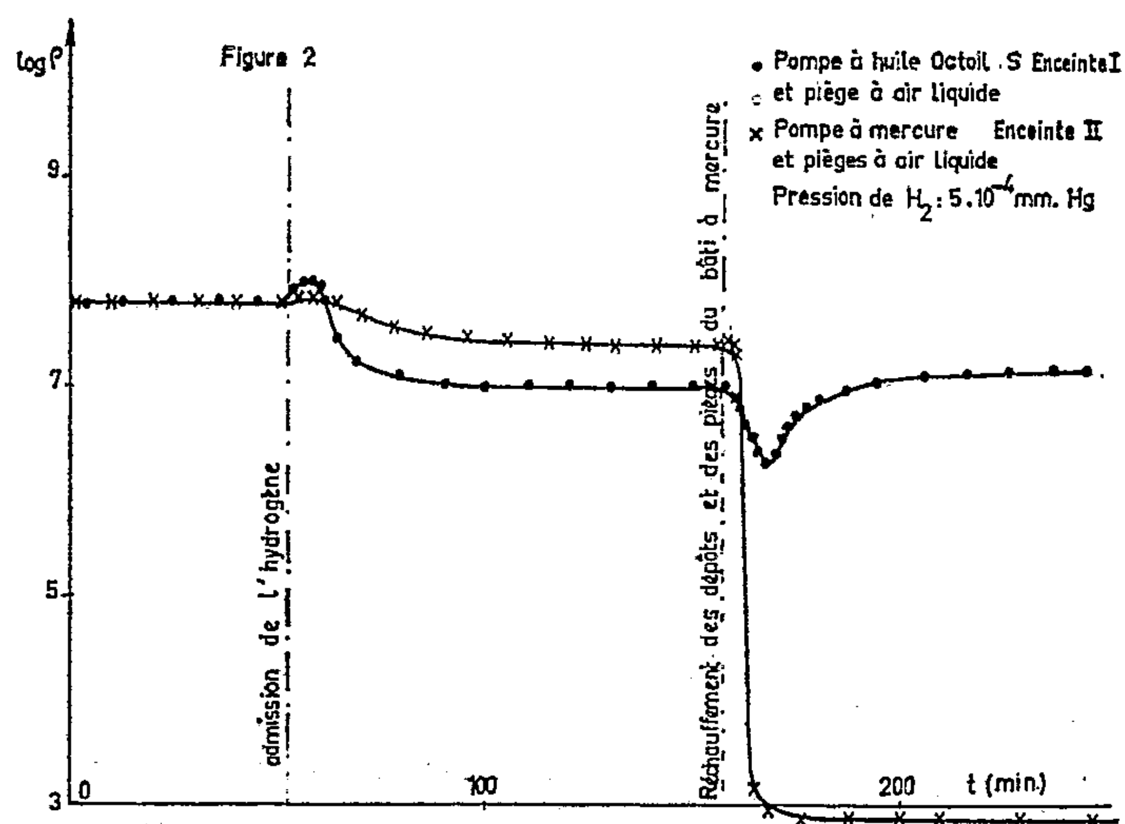
On compare les variations de la résistance électrique par adsorption d'hydrogène à 77,4°K de dépôts de platine préparés soit dans une enceinte à « ultra-haut-vide » soit dans une enceinte utilisant des pompes et vannes à mercure.
Dans la première enceinte la résistance croît puis diminue progressivement d'une manière reproductible. Par contre dans la seconde enceinte les résultats sont peu reproductibles et en outre on met en évidence les conditions d'une adsorption anormale du mercure, qui conduit à une importante diminution de la résistance.

Les premières expériences sur l'adsorption des gaz par les couches métalliques très minces faites dans notre laboratoire ([1]), ([2]), avaient été réalisées dans le vide d'une enceinte à pompes et vannes à mercure. Malgré les précautions prises, en particulier par l'emploi de plusieurs pièges à air liquide, la reproductibilité des résultats, tant du point de vue de l'amplitude que du sens des variations était assez médiocre et, en outre, des anomalies avaient été constatées qui n'avaient pu être alors expliquées. Grâce aux récents développements des techniques du vide ([3]) une étude des phénomènes d'adsorption a pu être reprise dans de meilleurs conditions. Comme, dans les anciennes mesures, une contamination par le mercure restait toujours possible, nous avons examiné la variation de la résistance électrique de dépôts très minces de platine (par adsorption d'hydrogène à 77,4°K) d'une part, dans une enceinte à « ultra-haut vide » munie d'une pompe à ionisation Alpert, d'une pompe à diffusion d'huile Octoil S et de vannes métalliques dégazables Alpert ([3]) (enceinte I), d'autre part, dans une enceinte utilisant des pompes et des vannes à mercure (enceinte II).

Les dépôts sont obtenus par évaporation thermique d'un fil de platine sous un vide de l'ordre de 10^{-10} mm Hg sur des supports de verre maintenus à la température ordinaire. La résistivité superficielle (résistance par unité de surface du dépôt) était de $2.10^7\ \Omega$ à 293°K, ce qui correspond à une épaisseur de l'ordre de 15 Å. Juste au moment où la résitivité du dépôt atteint $2.10^7\ \Omega$ on arrête l'évaporation et l'ampoule expérimentale est portée à la température désirée, soit 77,4°K. L'équilibre de température est atteint presque instantanément puisque le dos de la paroi de verre qui porte la couche est en contact avec le liquide réfrigérant ([4]). L'hydrogène est alors admis dans l'enceinte par diffusion à travers un osmorégulateur au palladium et la pression du gaz est maintenue à 5.10^{-4} mm Hg. On enregistre la variation de résistance électrique causée par adsorption du gaz. Lorsque l'équilibre est atteint on évacue le gaz aussi bien qu'il est possible sans dégazage, soit jusqu'à 10^{-6} mm Hg et l'on mesure la fraction réversible de l'effet d'adsorption.

La figure 1 décrit la variation du logarithme de la résistivité superficielle en fonction du temps à 77,4°K. En A l'hydrogène est admis en contact avec le dépôt; en B il est évacué par pompage. La courbe 1 concerne l'évolution des dépôts de l'enceinte I. La résistance augmente par adsorption, puis après passage par un maximum diminue progressivement pour





atteindre un équilibre. Le phénomène est partiellement réversible et, sous des conditions analogues, l'allure et l'amplitude des effets observés sont analogues pour divers dépôts. Les courbes 2 et 3 représentent les évolutions observées dans l'enceinte II contenant du mercure. Les variations de résistance ne sont pas reproductibles, ni en amplitude, ni même dans leur allure : parfois la résistance augmente continuellement par adsorption des gaz, parfois au contraire on retrouve le même type d'évolution que dans l'enceinte I mais de moindre amplitude.

Les résultats des auteurs déjà mentionnés (1), (2) avaient mis en évidence une anomalie du comportement de certains dépôts de platine : alors que rien ne le laissait prévoir, au cours de l'adsorption d'hydrogène à 77,4°K, la résistance électrique d'un dépôt avait manifesté une chute rapide passant en quelques instants de 10^8 à quelques centaines d'ohms.

Nous avons recherché systématiquement dans quelles conditions un tel phénomène pouvait se produire. Nous n'avons constaté la chute brutale que sur un dépôt fraîchement préparé, ayant adsorbé de l'hydrogène à la température ordinaire et qui est amené à la même température au contact avec la vapeur de mercure également à la température ordinaire. Ces phénomènes sont représentés dans la figure 2. Nous avons donc pensé que les résultats obtenus précédemment avaient été perturbés par une contamination par du mercure, la couche de platine ayant déjà adsorbé de l'hydrogène ayant été provisoirement amenée en contact avec cette vapeur.

L'observation visuelle apporte d'ailleurs une indication complémentaire : alors que les dépôts de platine de 15 Å sont absolument invisibles avant comme après adsorption d'hydrogène, les dépôts ayant subi une chute anormale de résistance électrique deviennent très apparents et de couleur gris sombre. En outre le dépôt gris formé est instable et, chauffé à 100°C, il redevient transparent; sa résistance électrique devient alors infinie.

Étant donné les conditions très particulières de l'apparition de cet effet, nous supposons que l'hydrogène adsorbé par le dépôt de platine active celui-ci permettant la formation de liaison de l'un des types Pt-H-Hg ou Pt-H_2-Hg. Pour conclure nous nous proposons d'examiner le comportement d'autres métaux soumis à l'hydrogène ou d'autres gaz puis à la vapeur de mercure et d'étudier les propriétés électriques et optiques des couches complexes ainsi formées.

Ces résultats montrent qu'il est préférable d'éviter totalement l'usage du mercure dans l'étude de l'adsorption des gaz sur les surfaces métalliques même non susceptibles de former un amalgame.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) N. MOSTOVOTECH et B. VODAR, *Semiconducting materials*, 1951, p. 250.

(2) N. MOSTOVOTECH, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 61.

(3) D. ALPERT, *Rev, Sc. Inst.*, 22, 1951, p. 536.

(4) S. OFFRET, *Thèse*, 1961, *J. Rech. C. N. R. S.*, C. N. R. S., Paris (sous presse).

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue.*)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Sur l'apport des diagrammes de phases à la connaissance des interactions thermodynamiques* (¹). Note (*) de MM. **Étienne Bonnier** et **Pierre Desré**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Dans les diagrammes de phases des systèmes métalliques binaires, la courbure du liquidus au voisinage d'un constituant pur est caractéristique du mode d'interaction dans la solution liquide. Le cas de l'existence d'une solution solide est envisagé.

Dans une précédente Note, nous avons indiqué la relation entre la courbure du liquidus des diagrammes de phases au voisinage d'un constituant pur et la dérivée seconde de l'activité, en considérant l'équilibre de la phase liquide (A-B) avec le solide pur ⟨ A ⟩. Dans une étude plus générale, nous avons pu faire un calcul analogue, en tenant compte de l'existence d'une solution solide.

Pour tout système A-B tel que l'équilibre entre la phase liquide (A-B) de composition x_A et la solution solide ⟨ A-B ⟩ de composition x_{A_s} se traduise par la relation

$$\overline{\Delta G}_{((A))} = \overline{\Delta G}_{\langle\langle A \rangle\rangle} + L_{f_A} \frac{T - T_{f_A}}{T_{f_A}}. \qquad (1)$$

Le calcul de la courbure du liquidus au voisinage de A peut être effectué d'abord en différenciant totalement les deux membres de (1) :

$$\left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_{((A))}}{\partial x_A}\right)_T dx_A + \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_{((A))}}{\partial T}\right)_{x_A} dT = \frac{{}_f L_A}{T_{f_A}} dT + \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_{\langle\langle A \rangle\rangle}}{\partial x_A}\right)_T dx_A + \left(\frac{\partial \overline{\Delta G}_{\langle\langle A \rangle\rangle}}{\partial T}\right)_{x_A} dT,$$

$$\frac{dT}{dx_A} = \frac{RT \dfrac{\partial \ln a_A}{\partial x_A} - RT \dfrac{\partial \ln a_{A_s}}{\partial x_{A_s}} \rho}{\overline{\Delta S}_A - \overline{\Delta S}_{A_s} + \dfrac{L_{f_A}}{T_{f_A}}}, \qquad \text{avec} \quad \rho = \frac{dx_{A_s}}{dx_A}. \qquad (2)$$

Puis on exprime d^2T/dx_A^2 par dérivation de (2) et passage à la limite (¹) comme nous l'avions indiqué précédemment en notant de plus que

$$\left(\frac{dT}{dx_A}\right)_{x_A=1} = \frac{RT_{f_A}^2}{L_{f_A}}(1 - \rho_1), \qquad \text{avec} \quad \rho_1 = \left(\frac{dx_{A_s}}{dx_A}\right)_{x_A=1}$$

$$\frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}^2}\left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} = \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}(1 - \rho_1)^2 + \left(\frac{d^2 a_A}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} - 1 - \rho_1^2 \left[\left(\frac{d^2 a_{A_s}}{dx_{A_s}^2}\right)_{x_A=1} - 1\right] - \left(\frac{d\rho}{dx_A}\right)_{x_A=1} \qquad (3)$$

or

$$\frac{\left(\dfrac{dT}{dx_A}\right)}{\left(\dfrac{dT}{dx_{A_s}}\right)} = \rho \qquad \text{et} \qquad \frac{d\rho}{dx_A} = \frac{1}{\dfrac{dT}{dx_{A_s}}}\left[\frac{d^2T}{dx_A^2} - \rho^2 \frac{d^2T}{dx_{A_s}^2}\right].$$

D'où, en posant $p = (d\tau/dx_{A_s})_{x_A=1}$ la relation limite

$$(4) \quad \left(\frac{d^2 a}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} = \left(\frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}^2} + \frac{1}{p}\right)\left(\frac{d^2 T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} + \rho_1^2\left[\left(\frac{d^2 a_{A_s}}{dx_{A_s}^2}\right)_{x_A=1} - 1\right] - \frac{\rho_1^2}{p}\left(\frac{d^2 T}{dx_{A_s}^2}\right)_{x_A=1} + 1 - \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}(1-\rho_1)^2.$$

1° Un écart positif à l'idéalité se traduit par la condition nécessaire et suffisante :

$$(5) \quad \left(\frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}^2} + \frac{1}{p}\right)\left(\frac{d^2 T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} > \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}(1-\rho_1)^2 - 1 + \frac{\rho_1^2}{p}\left(\frac{d^2 T}{dx_{A_s}^2}\right)_{x_A=1} - \rho_1^2\left[\left(\frac{d^2 a_{A_s}}{dx_{A_s}}\right)_{x_A=1} - 1\right].$$

En particulier, si la solution solide est suffisamment faible pour qu'on puisse négliger les termes en ρ_1^2 (5) se réduit à (5') :

$$(5') \quad \left(\frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}^2} + \frac{1}{p}\right)\left(\frac{d^2 T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} > \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}(1-2\rho_1) - 1.$$

a. Cette inégalité sera vérifiée si

$$\left(\frac{d^2 T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}(1-2\rho_1) - 1 < 0$$

et, comme $\rho_1 < 1$, *a fortiori* lorsque

$$\left(\frac{d^2 T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{RT_{f_A}}{L_{f_A}} < \frac{1}{2}.$$

Dans le cas où l'élément A satisfait à la condition $RT_{f_A}/L_{f_A} < 1/2$ et donne avec l'élément allié B un liquidus à courbure positive au voisinage de A et une solution solide faible, l'écart à l'idéalité dans la solution liquide sera positif.

b. D'autre part, pour les éléments remplissant la condition $RT_{f_A}/L_{f_A} < 1/2$, s'il y a écart négatif à l'idéalité, ceci se traduit, dans le cas d'une faible solution solide, par une courbure négative au voisinage de A. En effet, il faut que $(d^2 T/dx_A^2)_{x_A=1} < 0$, si

$$1 - \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}(1-2\rho_1) > 0 \quad \text{et si} \quad \left(\frac{d^2 a}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < 0.$$

2° Un écart négatif à l'idéalité se traduit par la condition nécessaire et suffisante :

$$(6) \quad \left(\frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}^2} + \frac{1}{p}\right)\left(\frac{d^2 T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < \frac{\rho_1^2}{p}\left(\frac{d^2 T}{dx_{A_s}^2}\right)_{x_A=1} - \rho_1^2\left[\left(\frac{d^2 a_{A_s}}{dx_{A_s}^2}\right)_{x_A=1} - 1\right] + \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}(1-\rho_1)^2 - 1.$$

En particulier, en se limitant aux solutions faibles, (6) se réduit à (6') :

$$\left(\frac{L_{f_A}}{RT_{f_A}^2} + \frac{1}{p}\right)\left(\frac{d^2 T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}(1-2\rho_1) - 1.$$

a. Cette inégalité sera en particulier satisfaite si

$$(7)\qquad \left(\frac{d^2T}{dx_A^2}\right)_{x_A=1} < 0 \qquad \text{et} \qquad \frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}(1-2\rho_1)-1>0.$$

Pour les éléments tels que $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$ (7) sera vérifiée si, en outre $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2\,(1-2\,\rho_1)$.

Si $d^2\,T/dx_A^2 < 0$ et si $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2\,(1-2\,\rho_1)$ les écarts à l'idéalité dans la solution liquide seront nécessairement négatifs.

b. D'autre part, si $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2\,(1-2\,\rho_1)$ et si les écarts à l'idéalité dans la solution liquide sont positifs, ceci se traduit nécessairement dans le cas d'une solution solide faible, par une courbure positive au voisinage de A. En effet, il faudra que $(d^2\,T/dx_A^2)_{x_A=1} > 0$ si $d^2a/dx_A^2 > 0$ et si

$$1-\frac{2RT_{f_A}}{L_{f_A}}(1-2\rho_1)<0.$$

Cette dernière remarque peut être utilisée pour comparer la discussion précédente à celle que nous avons pu faire dans le cas où il n'y a pas de solution solide ([1]). On peut conclure que, si $RT_{f_A}/L_{f_A} < 1/2$, l'existence d'une faible solution solide ne modifie pas qualitativement les relations entre les signes de la courbure du liquidus et de la déviation à l'idéalité. Par contre, si $RT_{f_A}/L_{f_A} > 1/2$, l'existence d'une solution solide faible implique une condition supplémentaire.

Dans un autre ordre d'idées, si l'on connaît, avec certitude, les signes de la courbure du liquidus et de l'écart à l'idéalité, on peut considérer la relation (4) comme constituant un critère d'existence d'une solution solide non négligeable.

(*) Séance du 15 mai 1961.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 706.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la température sur la coacervation de la polyvinylpyrrolidone par l'acide acrylique.* Note de MM. **Jean Néel** et **Bernard Sébille**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le diagramme triangulaire représentatif du système ternaire, polyvinyl-pyrrolidone-acide acrylique-eau, le domaine de concentrations à l'intérieur duquel la coacervation peut être observée évolue avec la température.

Nous avons précédemment décrit (1) la coacervation d'une solution de polyvinylpyrrolidone par addition d'acide acrylique, précisé le domaine de concentrations à l'intérieur duquel le phénomène peut être observé à 25° et son évolution en fonction de la masse moléculaire du soluté macromoléculaire.

La température est également un facteur susceptible d'influencer ces équilibres.

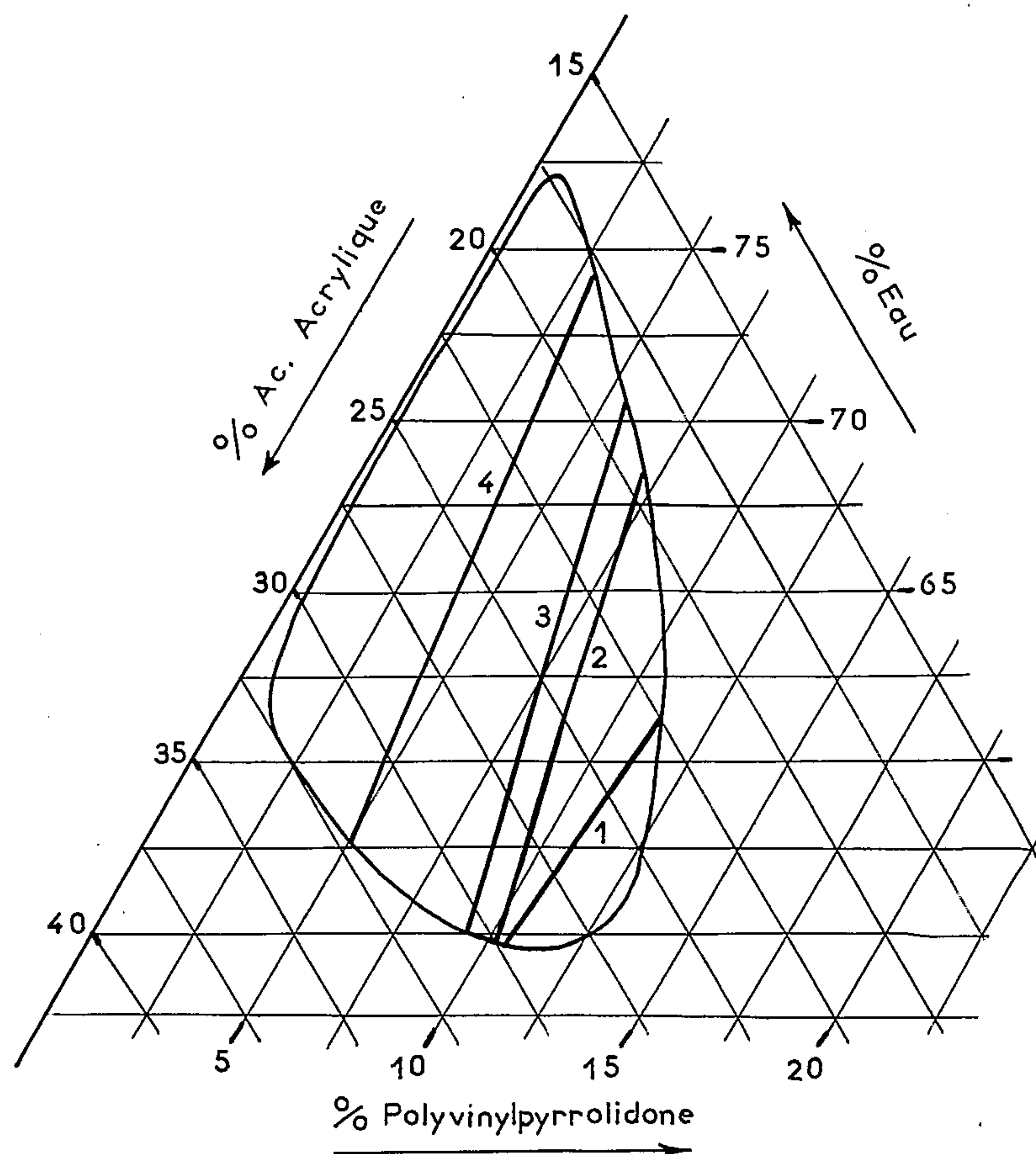


Fig. 1. — Représentation des quatre traces des plans de section parallèles à l'axe des températures.

Description qualitative du phénomène. — Une solution aqueuse contenant 4 % de polyvinylpyrrolidone [échantillon non fractionné de viscosité intrinsèque dans l'eau $[\eta]_{25^\circ} = 34,8\ \text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ déjà utilisé au cours des travaux précédents [1]] et 16,5 % d'acide acrylique monomère, est homogène à température ordinaire mais proche de la limite de coacervation. Si l'on élève la température, il apparaît, vers 45°, un trouble persistant, et il se sépare, après sédimentation, une solution et un coacervat plus dense. Porté à une température supérieure à 78° le système redevient homogène.

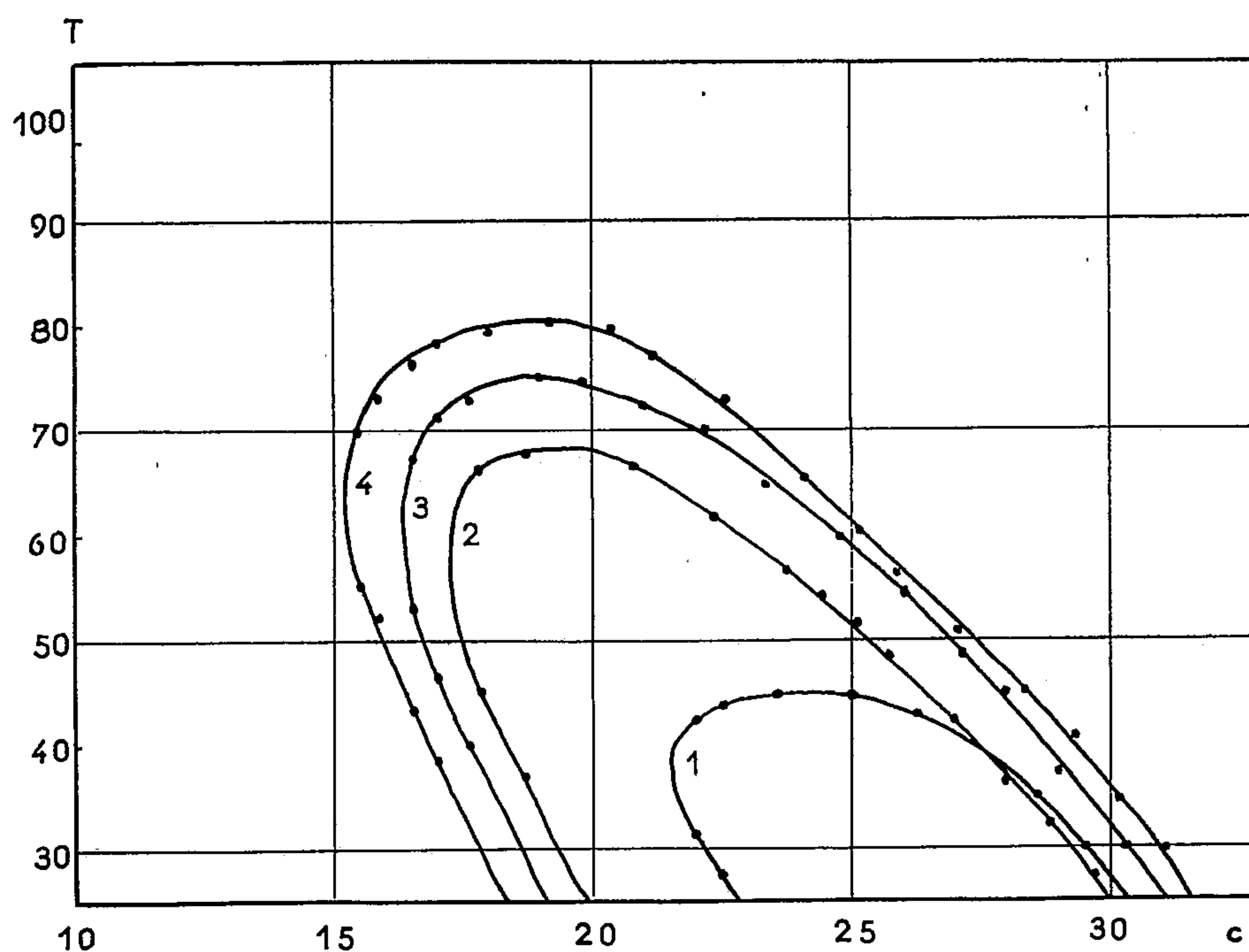


Fig. 2. — Quatre sections de la surface de coacervation par des plans parallèles à l'axe des températures et dont les projections sur le triangle des concentrations sont respectivement numérotées 1, 2, 3 et 4 sur la figure précédente.

En abscisses : Fraction pondérale de l'acide acrylique en pour-cent.
En ordonnées : Température en degrés centigrades.

Une expérience analogue peut être réalisée à partir d'un mélange initialement hétérogène à température ordinaire (polyvinylpyrrolidone, 4 %; acide acrylique, 30 %). On observe alors la disparition du coacervat à 65°.

Ces essais montrent que le domaine de démixtion que nous avons précédemment établi pour la température 25° [1] évolue notablement avec ce facteur d'équilibre, les différentes limites isothermes de coacervation engendrant une surface dans le diagramme concentrations-température.

Étude de la surface de démixtion du système : polyvinylpyrrolidone-eau-acide acrylique. — Les expériences ont été effectuées sur un polymère non fractionné dont la viscosité intrinsèque dans l'eau à 25° était égale

à 34,8 $cm^3.g^{-1}$. Nous avons déterminé par la méthode des points de trouble les limites de démixtion correspondant à des sections planes parallèles à l'axe des températures en repérant, pour des mélanges de composition convenablement choisie les températures inférieure et supérieure de coacervation.

Les opérations ont été réalisées à l'aide d'un montage analogue à celui qui a été précédemment décrit [1], placé dans un bain dont la température pouvait être modifiée à volonté.

Résultats. — Nous avons représenté sur la figure 2 quelques-unes des sections de la surface de démixtion par des plans parallèles à l'axe des températures dont les traces rectilignes sur le diagramme triangulaire de base sont indiquées par les nos 1, 2, 3 et 4 (*fig.* 1).

Conclusion. — La surface de démixtion du système ternaire polyvinylpyrrolidone ($\overline{M} = 72\,000$)-eau-acide acrylique, déterminée par la méthode des points de trouble, présente, en fonction de la température un maximum qui, pour cet échantillon de polymère, est voisin de 85°. Sa forme générale est caractérisée par un net « surplomb » dirigé vers l'axe eau-polyvinylpyrrolidone de la section triangulaire de base. Elle traduit le fait que certains mélanges, homogènes à température ordinaire, peuvent coacerver par chauffage et se redissoudre au-delà d'une seconde limite de température.

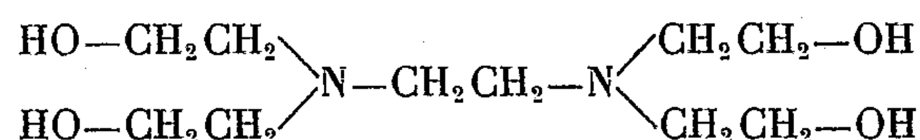
(1) J. Néel et B. Sébille, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3045.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition thermique de la N, N, N′, N′-tétrakis (hydroxy-2 éthyl) éthylènediamine.* Note (*) de M. **Michel Charles Démarcq**, présentée par M. Marcel Delépine.

La N, N, N′, N′-tétrakis (hydroxy-2 éthyl) éthylènediamine se décompose aux températures supérieures ou égales à 200° en N, N′-bis (hydroxy-2 éthyl) pipérazine.

La N, N, N′, N′-tétrakis (hydroxy-2 éthyl) éthylènediamine



fut préparée pour la première fois en 1902 par Knorr et Brownsdon [1] par condensation de l'oxyde d'éthylène avec l'éthylènediamine en solution aqueuse.

Nous l'avons obtenue en faisant réagir la diéthanolamine avec le dichloréthane, mais sans réussir à la distiller sous vide, car, ainsi que Knorr et Brownsdon l'avaient déjà signalé, elle se décompose au-dessus de 200° [2]. C'est un liquide visqueux, soluble dans l'eau et présentant les propriétés d'une diamine :

$$pK_A^1(20°) = 8,29, \qquad pK_A^2(20°) = 3,83.$$

Lorsqu'on la chauffe sous vide, on observe, après un bref début de distillation à 230-240° sous 7-8 mm Hg, un noircissement rapide accompagné d'un dégagement de vapeurs incondensables; le vide diminue et la distillation s'arrête.

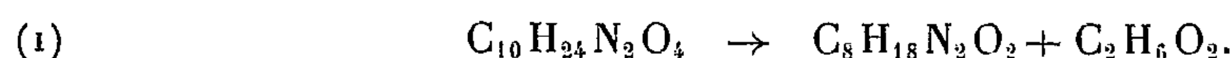
Un échantillon de la diamine étudiée fut maintenu à 200° pendant 14 h dans un léger courant de gaz carbonique; après refroidissement il restait une pâte cristalline dont nous isolâmes une quantité notable de cristaux incolores qui furent identifiés à la N, N′-bis-(hydroxy-2 éthyl) pipérazine ;

Tableau I.

Comparaison des propriétés des cristaux isolés des produits de la décomposition thermique de la tétrakis-hydroxyéthyl-éthylènediamine avec celles de la bis-hydroxyéthylpipérazine.

	Cristaux à identifier.	N, N′-bis-(hydroxy-2 éthyl) pipérazine.
Azote basique [3] (%)	16,0	16,08 (théorie : 16,05)
pK_A^1 (20°)	7,72	7,66
pK_A^2 (20°)	3,46	3,30
Ébullition (°C)	170-180/4 mm Hg	Env. 190/12 mm Hg
Point de fusion corrigé (°C)	137-137,5	137,5-138
Point de fusion mixte (°C)	136,5-138	

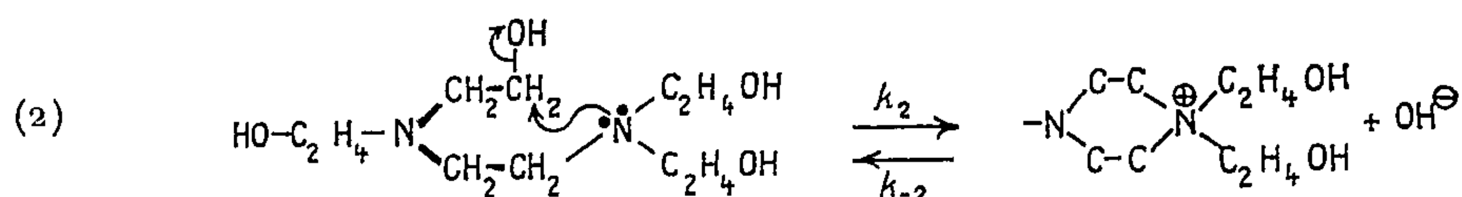
Mécanisme de la décomposition thermique. — La décomposition de la tétrakis hydroxyl éthyl éthylènediamine s'exprime par l'équation brute



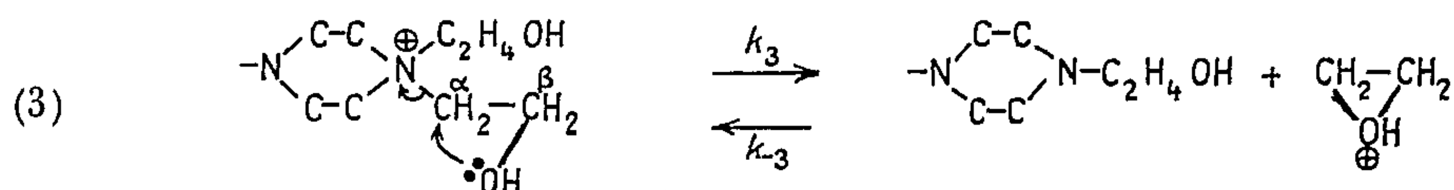
(1) $C_{10}H_{24}N_2O_4 \rightarrow C_8H_{18}N_2O_2 + C_2H_6O_2.$

Nous n'avons pas caractérisé le composé $C_2H_6O_2$, que nous supposons être du glycol ou, plus vraisemblablement un mélange d'oxyde d'éthylène [4] et d'eau (comme en témoigne l'augmentation de pression qui fut observée lors de l'essai de distillation sous vide). On peut alors admettre la série de réactions suivantes :

1° Attaque nucléophile intramoléculaire d'un azote sur le carbone β de l'un des groupements hydroxyéthyle reliés à l'autre azote, avec formation d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire :

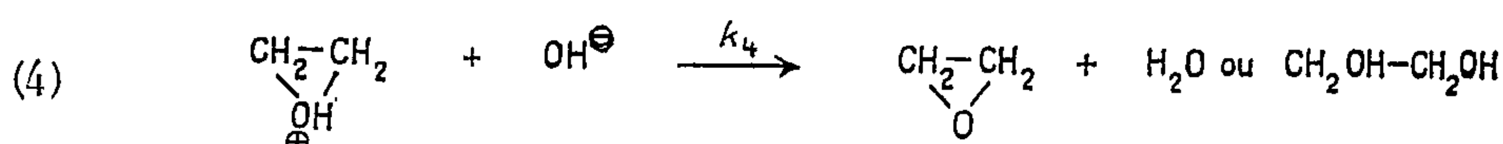
(2) 

2° Décomposition de l'ion ammonium précédent en une amine tertiaire et en l'acide conjugué de l'oxyde d'éthylène :

(3) 

réaction se faisant par transfert d'un électron de l'oxygène vers le carbone, puis de ce dernier vers l'azote chargé positivement.

3° Neutralisation de l'acide conjugué de l'oxyde d'éthylène :

(4) 

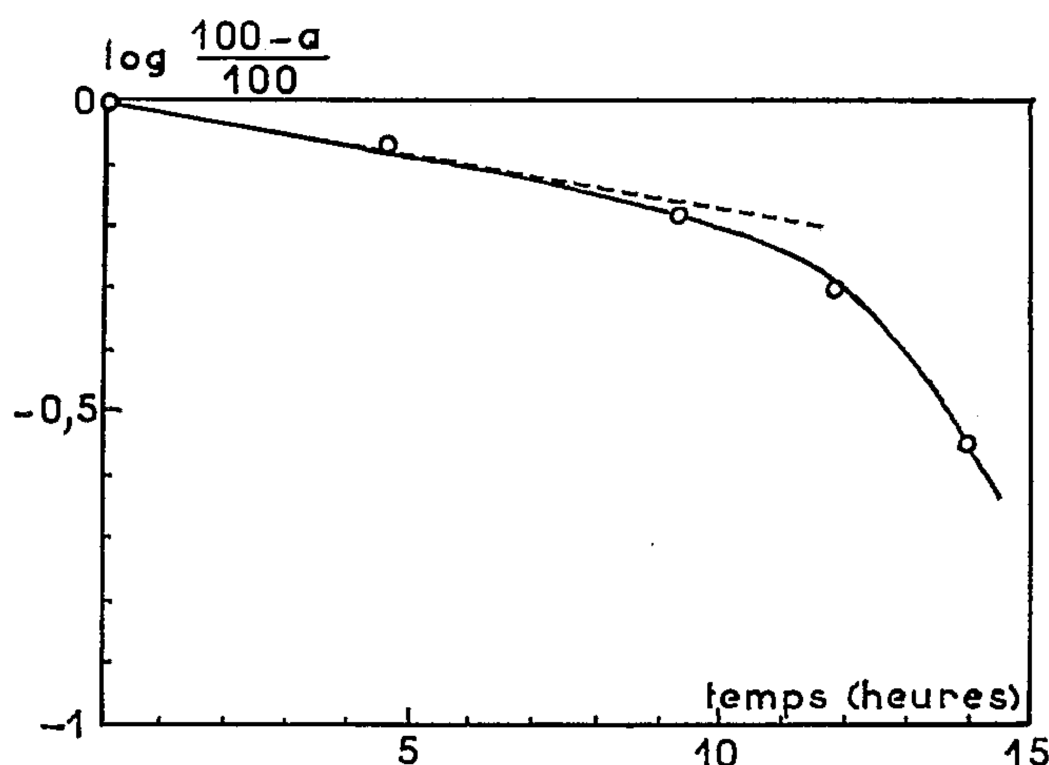
La réaction (4), simple échange de proton, est certainement beaucoup plus rapide que les deux premières, et pratiquement irréversible. Si l'on admet, en outre, que $k_3 \gg k_2$ et que $[OH^{\ominus}]$ reste à peu près constant, la réaction globale devrait être du premier ordre. La figure montre qu'il en est bien ainsi, jusque vers la 10e heure ($k_{200°} = 6,7.10^{-4}\,mn^{-1}$); la déviation qui se manifeste ensuite peut être attribuée à une perte de poids supplémentaire due à la sublimation de la bis-hydroxyéthylpipérazine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Préparation de la N, N, N', N'-tétrakis (hydroxy-2 éthyl) éthylènediamine.* — 1 mole de dichloréthane et 4,2 moles de diéthanolamine sont portées à l'ébullition; au bout de 1 h 30 mn, on ajoute 1,45 moles de potasse en lessive et poursuit l'ébullition pendant encore 1 h. Après refroidissement, on dilue avec de l'éthanol et neutralise à la potasse jusqu'à pH 9-10; on filtre le chlorure de potassium, puis chauffe rapidement à 220° sous 8 mm Hg pour éliminer les matières vola-

tiles. Le résidu est repris par l'acétone et filtré à nouveau; après évaporation du solvant, il reste un liquide jaune paille, très visqueux :

Azote basique (³) : 11,75 % (calculé 11,85); cendres : 0,54 % dont CO_3K_2 : 0,10 %.

Préparation de la N, N'-bis-(hydroxy-2 éthyl) pipérazine. — 125 g de pipérazine (1,45 moles) sont chauffés avec 331 g (4,13 moles) de chlorhydrine du glycol et 180 ml d'eau. La réaction calmée, on ajoute 2 moles de carbo-



Cinétique de la décomposition
de la N, N, N', N'-tétrakis (hydroxy-2 éthyl) éthylènediamine à 200°.
a = % diamine initiale détruite
[calculé d'après la perte de poids et à l'aide de l'équation (1)
en supposant $C_2H_6O_2$ entièrement et instantanément volatil].

nate de potassium dans 310 ml d'eau. On fait bouillir pendant 3 h en maintenant un pH de 9-10 par de petits ajouts de lessive de potasse. On évapore, reprend par l'éthanol, filtre à chaud puis concentre sous vide jusqu'à début de distillation de la bis-hydroxyéthylpipérazine. Après deux cristallisations du résidu dans l'éthanol, on obtient 32 g de beaux cristaux incolores (caractéristiques au tableau I).

Décomposition thermique de la N, N, N', N'-tétrakis (hydroxy-2 éthyl) éthylènediamine. — 100 g de la diamine étudiée sont maintenus à 200 ± 1° pendant 14 h, les matières volatiles formées étant entraînées à l'aide d'un léger courant de gaz carbonique. La perte de poids est notée à intervalles réguliers. Le produit final, noir, est rectifié deux fois sous vide puis cristallisé deux fois dans l'éthanol. On obtient 25 g de cristaux incolores, dont les caractéristiques ont été indiquées au tableau I.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(¹) KNORR et BROWNSDON, *Ber.*, 35, 1902, p. 4470.

(²) La N, N, N', N'-tétrakis (hydroxy-2 propyl) éthylènediamine est au contraire parfaitement distillable sous vide sans décomposition.

(³) Titrage par l'acide perchlorique en solution acétique; indicateur : violet cristallisé.

(⁴) Ou, éventuellement d'acétaldéhyde, bien que l'odeur assez caractéristique de ce dernier n'ait pas été remarquée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode d'hydrolyse des dérivés gem-dihalogénés aldéhydiques.* Note (*) de M. **Michel Kerfanto**, présentée par M. Marcel Delépine.

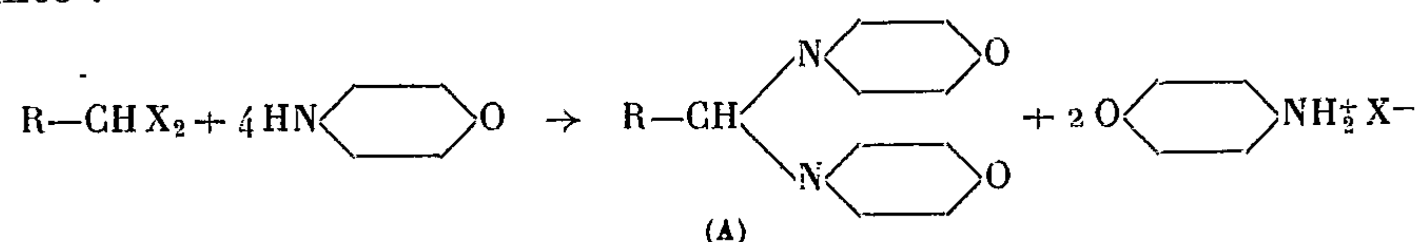
La transformation R—CHX_2 → R—CHO est réalisée en deux étapes. On fait d'abord réagir le dérivé halogéné sur de la morpholine anhydre, à une température variant de 0 à 90°C, et l'on hydrolyse le composé intermédiaire obtenu par de l'eau acidulée.

Les méthodes classiques d'hydrolyse des composés gem-dihalogénés aldéhydiques ne permettent pas toujours d'obtenir l'aldéhyde avec un bon rendement, soit que l'hydrolyse elle-même se révèle trop pénible, soit que l'aldéhyde attendu soit trop fragile et subisse des réactions secondaires. C'est ainsi que, par exemple, nous n'avons pu obtenir, en utilisant les principales méthodes classiques, le nitro-4 *o*-phtalaldéhyde à partir de l'α-α-α'-α'-tétrabromo nitro-4 *o*-xylène. Thiele et Günther [1], [2] ont réalisé l'hydrolyse de l'α-α-α'-α'-tétrabromo *o*-xylène, en 50 h, par une solution hydroalcoolique d'oxalate de potassium; mais cette méthode est sans intérêt pour le dérivé nitro-4 correspondant : on n'obtient que des traces d'aldéhyde au bout de huit jours et il se forme surtout des produits de condensation.

Nous avons réussi à mettre au point une méthode qui nous conduit à l'aldéhyde en deux étapes.

Dans une première étape, nous dissolvons le dérivé halogéné dans un excès d'une amine secondaire anhydre. Nous obtenons un composé gem-diaminé que nous pouvons aisément hydrolyser par la suite.

Une première série d'expériences a été menée en utilisant la morpholine comme base secondaire : c'est une amine commerciale de prix peu élevé, et son emploi nous a donné des résultats satisfaisants. La réaction est la suivante :



Nous n'avons pas, jusqu'à présent, utilisé cette réaction pour des composés halogénés du type $\frac{R}{R'}\!>$CH—CHX_2, qui comportent un atome d'hydrogène sur le carbone adjacent au carbone halogéné, composés pouvant éventuellement former une double liaison par départ d'acide halohydrique.

Le remplacement des halogènes par l'amine est d'autant plus aisé que le radical R est plus avide d'électrons; en effet, le carbone lié aux halogènes, étant alors appauvri électroniquement, sera plus facilement attaqué par

le doublet libre de l'azote. C'est ainsi que l'action de la morpholine sur le dibromoacétate d'éthyle est très vive.

D'autre part, cette méthode conduit à un composé du type (A) qui, dans les cas que nous avons traités, est cristallisé, et permet, en atmosphère anhydre, de conserver l'aldéhyde sous une forme stable, échappant à l'oxydation ou à la polymérisation.

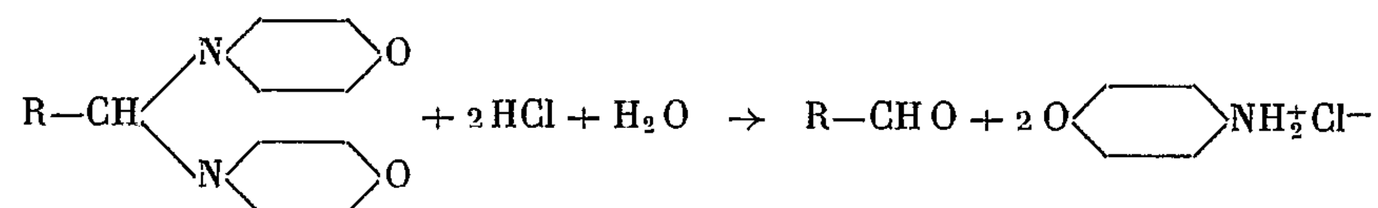
Enfin, les composés gem-dimorpholinés peuvent être éventuellement utilisés à la place des aldéhydes dans certaines réactions qui sont menées en milieu acide.

Dans cette Note, nous n'envisagerons l'intérêt de cette méthode qu'au point de vue de l'obtention aisée d'aldéhydes à partir de dérivés gem-dihalogénés. Le principe de la réalisation pratique peut être résumé comme il suit :

a. Obtention du dérivé gem-dimorpholiné. — On dissout une quantité mesurée de dérivé halogéné dans un excès de morpholine du commerce desséchée au préalable par contact de plusieurs jours sur de la driérite en grains. Le vase réactionnel est mis sur un bain d'eau amené à une température déterminée, variant avec le composé. L'halogénure de morpholinium précipite et sa pesée permet de vérifier que la réaction a été totale. Après filtration, on distille l'excès de morpholine sous pression réduite, puis on recristallise le dérivé gem-dimorpholiné à l'aide d'un solvant adéquat.

Le dosage volumétrique du dérivé gem-dimorpholiné par une solution décinormale d'acide chlorhydrique, en présence d'hélianthine, permet une vérification précise et rapide de sa masse moléculaire.

b. Passage à l'aldéhyde. — Le composé gem-dimorpholiné est ajouté dans une solution froide d'acide chlorhydrique, calculée de façon que cette solution soit encore nettement acide à la fin de l'hydrolyse :



L'aldéhyde est extrait suivant les méthodes habituelles.

C'est ainsi que nous avons pu obtenir, à partir des dérivés gem-dihalogénés correspondants, les aldéhydes suivants : glyoxylate d'éthyle, benzaldéhyde, *p*-nitrobenzaldéhyde, *o*-phtalaldéhyde et plusieurs de ses dérivés substitués.

Les rendements, calculés à partir du dérivé halogéné pur, sans extraction du composé morpholiné intermédiaire, varient de 60 à 90 %.

L'application de cette méthode à des cas précis, en particulier à la synthèse de nouveaux *o*-phtalaldéhydes substitués, fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(¹) THIELE et GUNTHER, *Ann. Chem.*, 347, 1906, p. 107.

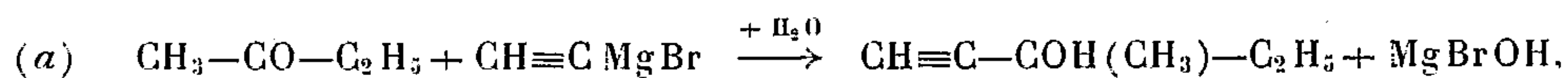
(²) *Organic Syntheses*, 34, 1954, p. 82.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouveau carbure de la famille du divinylacétylène : le méthyl-3 nonadiène-2.6 yne-4.* Note (*) de M. **Jean-François Labarre** et Mme **Raymonde Mathis-Noël**, présentée par M. Georges Champetier.

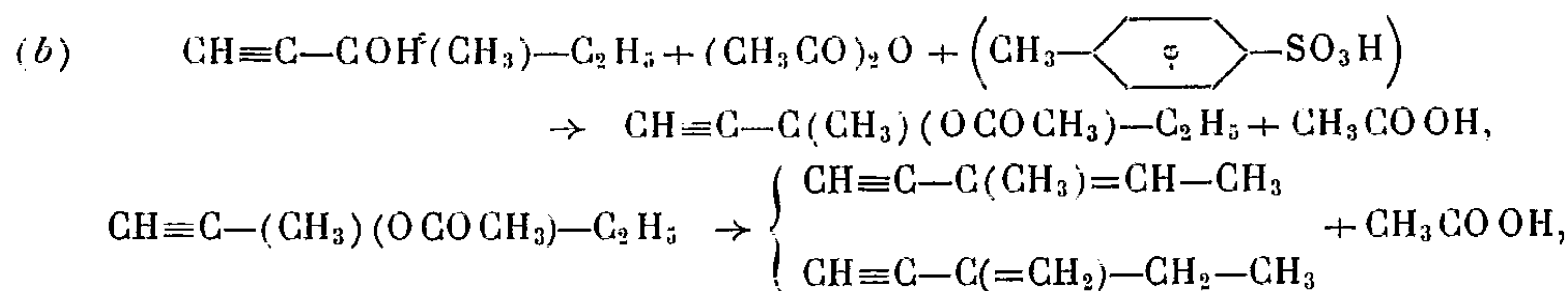
Dans le cadre d'une recherche indépendante [1], l'un de nous a été conduit à effectuer la synthèse d'un nouveau dérivé de la famille du divinylacétylène : le méthyl-3 nonadiène-2.6 yne-4. Une étude infrarouge détaillée de cet échantillon et de deux des composés intermédiaires de sa synthèse nous a permis de préciser la position de certaines de leurs bandes caractéristiques.

A. *Synthèse du méthyl-3 nonadiène-2.6 yne-4.* — Les réactions utilisées sont les suivantes :



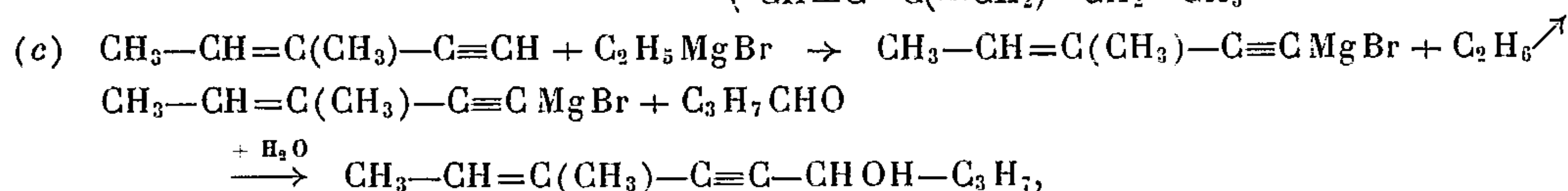
(*a*) $CH_3{-}CO{-}C_2H_5 + CH{\equiv}C\,MgBr \xrightarrow{+H_2O} CH{\equiv}C{-}COH(CH_3){-}C_2H_5 + MgBrOH,$

(*b*) $CH{\equiv}C{-}COH(CH_3){-}C_2H_5 + (CH_3CO)_2O + (CH_3{-}C_6H_4{-}SO_3H)$



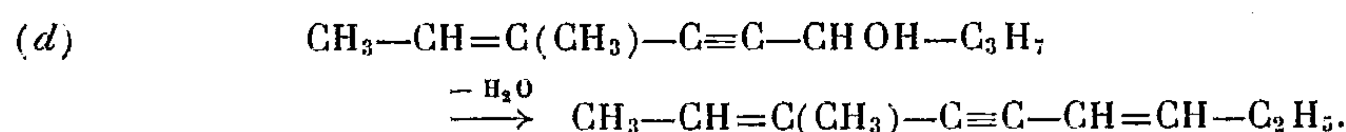
$\rightarrow CH{\equiv}C{-}C(CH_3)(OCOCH_3){-}C_2H_5 + CH_3COOH,$

$CH{\equiv}C{-}(CH_3)(OCOCH_3){-}C_2H_5 \rightarrow \left\{\begin{array}{l} CH{\equiv}C{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3 \\ CH{\equiv}C{-}C({=}CH_2){-}CH_2{-}CH_3 \end{array}\right. + CH_3COOH,$



(*c*) $CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}C{\equiv}CH + C_2H_5MgBr \rightarrow CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}C{\equiv}C\,MgBr + C_2H_6\nearrow$

$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}C{\equiv}C\,MgBr + C_3H_7CHO \xrightarrow{+H_2O} CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}C_3H_7,$

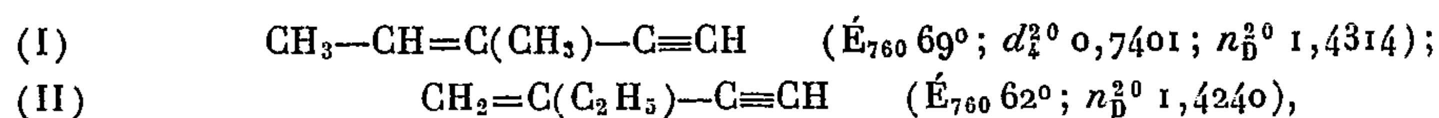


(*d*) $CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}C{\equiv}C{-}CHOH{-}C_3H_7 \xrightarrow{-H_2O} CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}C{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}C_2H_5.$

a. Le monomagnésien mixte de l'acétylène a été préparé par la méthode de Jones et coll. [2]. Le méthyl-3 pentyne-1 ol-3 a été obtenu avec un rendement de 78 % : $É_{760}$ 119-120°; d_4^{20} 0,8690; n_D^{20} 1,4314.

b. L'alcool précédent a été déshydraté par le mélange anhydride acétique + acide paratoluène-sulfonique, selon la technique de Traynard [3]. La quantité de chaleur dégagée par la décomposition de l'acétate obtenu suffit pratiquement à assurer une distillation régulière de l'azéotrope formé par les énynes et l'acide acétique libéré.

Après lavage à l'eau de cet azéotrope, le mélange des deux carbures [renfermant 80 % de (I) + environ 10 % de (II)] est fractionné à l'aide d'une colonne à bande tournante :



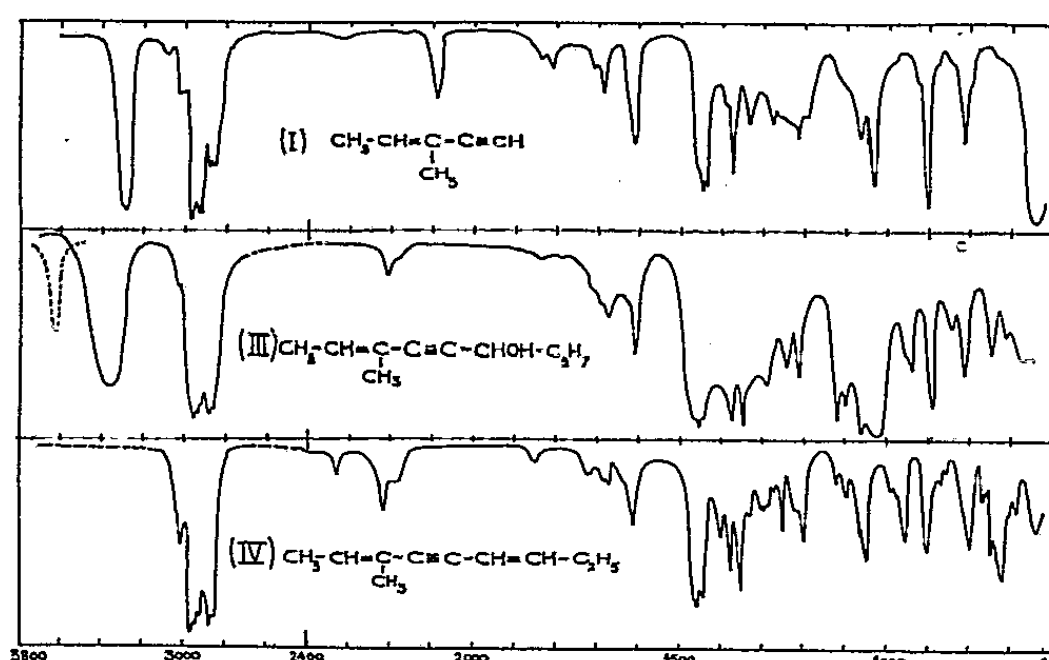
(I) $CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}C{\equiv}CH$ ($É_{760}$ 69°; d_4^{20} 0,7401; n_D^{20} 1,4314);

(II) $CH_2{=}C(C_2H_5){-}C{\equiv}CH$ ($É_{760}$ 62°; n_D^{20} 1,4240),

c. Par condensation de la quantité stœchiométrique de butanal sur le dérivé organomagnésien du carbure (I), nous avons préparé le méthyl-3 nonène-2 yne-4 ol-6 (III) qui semble ne pas avoir été décrit à ce jour : $É_{20}$ 115,5°; d_4^{20} 0,8813; n_D^{20} 1,4687; Rdt 55 %.

d. 30 g de $POCl_3$ en solution dans 30 g de pyridine sont additionnés goutte à goutte à une solution de 22 g de (III) dans 30 g de pyridine, de manière à maintenir une douce ébullition. Après les traitements habituels, le produit est distillé sous atmosphère de CO_2, afin d'éviter la formation de peroxydes de couleur pourpre stables jusqu'à 35°. Le méthyl-3 nonadiène-2.6 yne-4 (IV) ainsi obtenu présente les constantes suivantes : $É_{760}$ 169-170°; d_4^{20} 0,7920; n_D^{20} 1,4867; Rdt 20 %.

B. *Étude infrarouge des composés* (I), (III) et (IV). — Nous avons enregistré les spectres d'absorption infrarouge des composés (I), (III) et (IV) à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer 21 » à prisme de NaCl entre 600 et 1900 cm^{-1} et à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer modèle 112 » à prisme de LiF dans l'intervalle 1900-3 800 cm^{-1}.



1° Les composés (I) et (IV) ne présentent pas de bande forte et large (ν_{OH}) dans la région de 3 300-3 400 cm^{-1} : ils semblent donc exempts des alcools à partir desquels ils ont été préparés. Le composé (III) présente une bande forte (oxhydrile associé) vers 3 370 cm^{-1}; en solution dans CCl_4, il montre une bande étroite $\nu_{OH\ libre}$ à 3 614 cm^{-1} (la fréquence $\nu_{OH\ libre}$ des alcools secondaires saturés se situe vers 3 622-3 629 cm^{-1} [4], [5]; nous avons observé celle du nonyne-5 ol-7 à 3 614 cm^{-1}). Les trois composés présentent vers 1700 cm^{-1} une bande complexe difficilement interprétable. Une bande analogue a été observée par Wotiz et Miller [6] sur les spectres d'une série de composés acétyléniques. Dans le cas du composé (I), l'intensité de cette bande augmente au cours du vieillissement.

2° Les spectres des trois composés présentent une bande d'absorption à 1610 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence C=C (la fréquence est abaissée par la conjugaison avec le groupement C≡C par rapport à sa valeur habituelle, soit 1640-1650 cm^{-1}). Pour le composé (I), l'intensité de cette bande décroît au cours du vieillissement, alors que l'intensité de la bande à 1700 cm^{-1} augmente. On voit décroître parallèlement l'intensité de la bande à 810 cm^{-1}, qu'on peut donc attribuer à la vibration de déformation RR'C=CHR″; on retrouve cette bande dans les composés (III) et (IV).

3° Le composé (I) présente par ailleurs une bande à 2 094 cm^{-1} à l'état pur (2 096 dans CCl_4, 2 098 dans l'heptane) qui correspond à la fréquence d'un groupement C≡C conjugué avec une liaison éthylénique. Nous avons observé la fréquence correspondante à 2119 cm^{-1} dans le cas de l'hexyne-1 pur. Nyquist et Potts ([7]) indiquent la fréquence 2121 cm^{-1} pour les composés R—C≡CH dans CCl_4. La conjugaison abaisserait donc dans ce cas la fréquence caractéristique de la liaison C≡C vraie de 25 cm^{-1} environ. Le composé (I) présente également une bande double (3 298-3 308 cm^{-1}) correspondant à la vibration de valence ≡C—H (une seule bande à 3 312 cm^{-1} dans CCl_4, à 3 314 cm^{-1} dans l'heptane); nous avons observé le doublet 3 315-3 308 cm^{-1} pour l'hexyne-1 pur.

Dans le domaine de fréquence correspondant à la triple liaison bisubstituée :

— le composé (III) présente une bande d'intensité moyenne à 2 209 cm^{-1} et une bande large, d'intensité plus faible à 2185 cm^{-1} (2 208 et 2185 dans CCl_4, 2 209 et 2185 dans l'heptane). Nous avons observé une bande correspondante à 2 212 cm^{-1} pour le nonyne-5 ol-7;

— le composé (IV) présente une bande moyenne à 2 216 cm^{-1} (2 216 dans CCl_4, 2 217 dans l'heptane) et deux bandes d'intensité plus faible à 2185 et 2 337 cm^{-1}.

TABLEAU I.

Composé.	$\nu_{OH\ libre}$	$\nu_{\equiv C-H}$	$\nu_{C\equiv C}$	$\nu_{C=C}$	>C=C<(H)(R)
(I)	-	3 308 / 3 298	2 094	1 610	810
Hexyne-1	-	3 315 / 3 308	2 119	-	-
(III)	3 614	-	2 209	1 610	810
(IV)	-	-	2 216	1 610	810
Nonyne-5 ol-7	3 614	-	2 212	-	-

(*) Séance du 24 mai 1961.

([1]) F. GALLAIS, D. VOIGT et J. F. LABARRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2157.
([2]) E. R. H. JONES, L. SKATTEBÖL et M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4765.
([3]) J. C. TRAYNARD, Communication personnelle.
([4]) M. I. BATUEV et A. D. MATVEEVA, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk.*, 1951, p. 448.
([5]) A. R. H. COLE et P. R. JEFFERIES, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4868.
([6]) J. H. WOTIZ et F. A. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5055.
([7]) R. A. NYQUIST et W. J. POTTS, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 419.

(*Faculté des Sciences, Toulouse*, 38, *rue des* 36-*Ponts*.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Polymérisation et réticulation d'un monomère-savon, opérées en phase mésomorphe.* Note (*) de M. **Jean Herz**, Mlle **Françoise Husson** et M. **Vittorio Luzzati**, présentée par M. Jean Wyart.

On a fait polymériser et réticuler un savon vinylique, l'ω-styrylundécanoate de sodium, à l'état mésomorphe, dans trois phases de structures différentes. On décrit quelques propriétés structurales des polymères obtenus.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit la structure de certaines phases mésomorphes que présente un savon vinylique, l'ω-styrylundécanoate de sodium : phases lisse et médiane dans le mélange savon-eau à 117°, phases à rubans dans le savon pur, entre 160 et 240°. Nous décrirons ici certaines propriétés structurales des polymères obtenus par polymérisation et réticulation du monomère à l'état mésomorphe, dans ces trois structures.

Polymérisation dans le système monomère-eau. — Nous avons fait polymériser le monomère à 117°, respectivement dans la phase lisse, à $c = 0{,}70$ ([2]) et dans la phase médiane, à $c = 0{,}50$ en présence d'un agent de réticulation : le divinylbenzène, qui est solubilisé par les chaînes hydrocarbonées du monomère dans la structure mésomorphe; la proportion de divinylbenzène utilisée est d'environ une molécule pour 100 mol de monomère. Cette polymérisation est effectuée à 117°, dans une cellule étanche, en présence de peroxyde de ditertiobutyle. Comme le monomère est soluble dans le méthanol à chaud, alors que le polysavon réticulé ne l'est pas, le contrôle de polymérisation et l'extraction du polymère sont aisés.

Par examen de l'échantillon aux rayons X, nous avons constaté que la structure n'est pas altérée par la polymérisation : les raies de diffraction caractéristiques de la phase initiale subsistent; cependant la polymérisation s'accompagne d'une petite dilatation du réseau (qui n'excède jamais 15 %). Dans l'échantillon polymérisé, la finesse des raies dépend de la vitesse de polymérisation : c'est lorsque celle-ci est faible que les raies sont les plus fines, indice d'une meilleure organisation.

De plus, le gel polymérisé conserve à température ordinaire la structure mésomorphe : dans ces mêmes conditions le monomère au contraire forme avec l'eau un coagel ([1]).

Après extraction des polymères obtenus respectivement en phases médiane et lisse, nous avons étudié leur structure en fonction de la teneur en eau. Tous deux gonflent fortement dans l'eau, sans toutefois s'y disperser totalement. On trouve une différence notable dans la structure de ces deux types de gels aqueux : alors que le polymère préparé dans la phase lisse ne forme avec l'eau, entre $c = 1{,}00$ et $c = 0{,}70$, qu'une phase mésomorphe, lisse, le polymère préparé dans la phase médiane forme une phase médiane lorsque la concentration c est comprise entre 0,50 et 0,70 environ, et une

phase lisse lorsque c est supérieure à 0,70. Nous avons porté, dans les figures 1 et 2, les paramètres de ces trois phases ainsi que les valeurs du diamètre des cylindres de polymère dans la phase médiane, de l'épaisseur du feuillet de polymère dans la phase lisse, et de la surface moyenne disponible par groupe polaire à l'interface polymère-eau; toutes ces valeurs sont très voisines de celles relatives au système monomère-eau.

Dans les deux types de polysavon, les concentrations qui délimitent l'existence de phases mésomorphes sont celles où l'on a opéré la polymérisation : $c = 0,70$ pour le polysavon préparé en phase lisse, $c = 0,50$ pour celui préparé en phase médiane. Si l'on diminue la teneur en polysavon

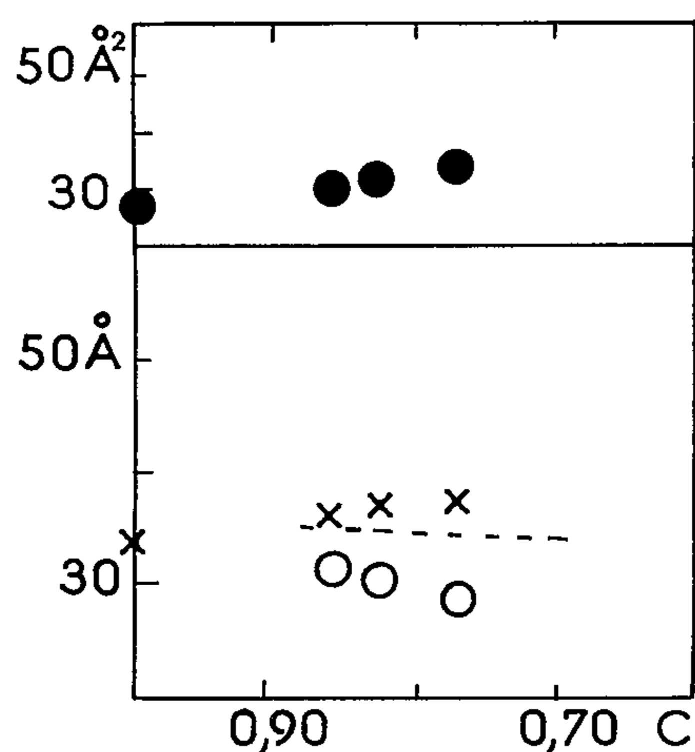


Fig. 1.

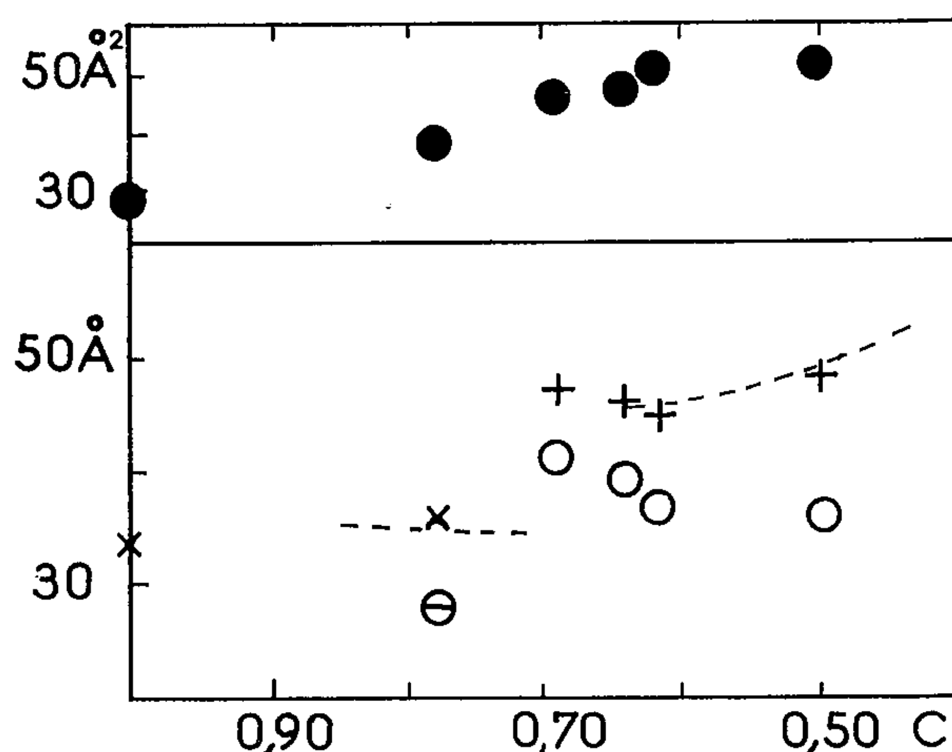


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Variation des dimensions des éléments de structure, en fonction de la concentration, pour le polysavon préparé en phase lisse (*fig.* 1) et le polysavon préparé en phase médiane (*fig.* 2).

Phase médiane : + distance entre cylindres, d; ○ diamètre des cylindres;
Phase lisse : × équidistance des feuillets, d; ⊖ épaisseur des feuillets de polysavon;
● surface disponible en moyenne par groupement hydrophile, à l'interface polysavon-eau.
La courbe en pointillé représente la variation de d dans le système monomère-eau ([1]).

en dessous de ces limites, les raies fines des phases mésomorphes sont remplacées dans les diagrammes de diffraction par des halos diffus dont l'intensité décroît avec la concentration en polysavon : ceci provient d'une désorganisation des éléments de structure.

Polymérisation du monomère pur. — Nous avons fait polymériser et réticuler le monomère, à des taux variables de divinylbenzène, à 170, 190, 215 et 240°. A ces températures le monomère présente une phase à rubans ([1]); après polymérisation, la structure est presque inchangée : les groupes polaires restent localisés suivant les rubans initiaux, les chaînes remplissant l'espace entre les rubans; mais les rubans se localisent, non plus suivant le réseau bidimensionnel rectangulaire centré primitif, mais suivant le réseau hexagonal de paramètre le plus proche : la distance entre deux rubans voisins est 37 Å.

A température ordinaire cette structure subsiste, alors que le monomère pur présente une structure en feuillets cristallins.

Remarques. — Toutes ces observations expérimentales s'expliquent facilement si l'on admet que les réticulations ont lieu aussi bien à l'intérieur de chaque élément de structure (cylindres dans la phase médiane, feuillets dans la phase lisse, rubans dans la phase à rubans), qu'entre éléments voisins. La structure mésomorphe est ainsi figée par la polymérisation et la réticulation simultanées. Dans le cas du système polymère-eau, il s'ensuit qu'on peut éliminer l'eau tout en conservant la structure des phases mésomorphes, mais qu'on ne peut en introduire dans la phase plus qu'il n'y en avait à la polymérisation.

Il est en outre remarquable que la structure des phases mésomorphes, et même les dimensions des éléments de structure, soient si peu modifiées par la polymérisation et la réticulation.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) J. Herz, F. Husson et V. Luzzati, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3290.

(2) Dans tout ce qui suit, la concentration *c* est exprimée en grammes de savon par gramme de mélange.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Épitaxies de cristaux de nickel et de fer obtenus par réduction en phase gazeuse du chlorure de nickel et du perchlorure de fer et se déposant sur des clivages de cristaux d'halogénures alcalins et de muscovite.* Note (*) de M. **Lucien Capella**, transmise par M. Louis Royer.

Par réduction du chlorure de nickel et du perchlorure de fer dans un courant d'hydrogène, j'ai réalisé des dépôts épitaxiques de nickel et de fer, sur la face *p* (001) de NaCl, KCl, KBr et sur la face (001) de la muscovite. Ces deux métaux s'accolent par la face *p* (001) sur les halogénures alcalins et par la face a^1 (111) sur la muscovite avec en outre des orientations différentes suivant la température et la nature des cristaux-supports.

1. Introduction. — Dans deux Notes précédentes ([1]), j'ai étudié l'épitaxie du cuivre obtenue par réduction dans un courant d'hydrogène de vapeur de chlorure cuivreux. Suivant un principe analogue, j'ai réalisé des dépôts épitaxiques de nickel et de fer, dépôts examinés au microscope métallographique et identifiés au moyen de rayons X. Je suis parti pour obtenir ces deux métaux, comme dans le cas du cuivre, des chlorures, à savoir le chlorure de nickel $NiCl_2$ et le perchlorure de fer $FeCl_3$. Ces deux chlorures très déliquescents sont préalablement déshydratés. Leur comportement lors de leur réduction en atmosphère d'hydrogène, étant sous certains rapports différent de celui du CuCl, a nécessité dans les essais avec $NiCl_2$ et $FeCl_3$ des techniques légèrement différentes de celles utilisées précédemment avec CuCl. Ces détails expérimentaux seront donnés ailleurs.

J'ai utilisé comme supports des faces de clivages *p* (001) de NaCl, KCl, KBr et *p* (001) du mica muscovite, portées à des températures T_e convenables à partir de 400°C et au-dessus. La gamme des températures parcourue comportait des intervalles de 50°C.

Je résume brièvement dans cette Note les résultats expérimentaux des essais réalisés.

2. Épitaxies du nickel. — *a. Sur sel gemme.* — J'ai obtenu à 450°C l'épitaxie de cristaux de nickel sur un clivage de sel gemme. A 400°C, par contre, le phénomène d'orientation n'apparaît pas toujours de façon certaine. Il semble bien qu'on soit à la limite inférieure de T_e et qu'en dessous de cette température de 400° aucune orientation n'ait lieu.

J'ai étudié ces dépôts jusqu'à une température T_e du support de 700°C. Les cristaux de nickel se déposent sous forme de cubes très réfléchissants aux arêtes très nettes. L'orientation se fait suivant deux lois. Dans les deux cas le plan (001) du nickel coïncide avec la face (001) du sel gemme. En outre, dans le premier type d'orientation la rangée [110] du nickel coïncide avec la rangée [100] de NaCl. Dans le deuxième type d'orientation, c'est la rangée [100] du nickel qui a même direction que la rangée [100] de NaCl.

A 450 et 500°C le type I d'orientation prédomine. Pour les températures supérieures, les orientations des types I et II coexistent à peu près en proportions identiques.

b. Sur la sylvine. — Sur ce support le phénomène d'épitaxie apparaît à 450°C et au-dessus. Pour cette température et jusqu'à 600°C, j'ai obtenu un seul mode d'orientation, le type II décrit ci-dessus.

J'ai noté toutefois, qu'en plus, une faible tendance à l'orientation suivant le type I apparaît à la température de 600°C.

c. Sur KBr. — J'ai obtenu sur ce support des résultats analogues à ceux obtenus sur la sylvine, à savoir presque exclusivement des cubes orientés suivant le type II à partir de 450°C et jusqu'à 600°C.

d. Sur le mica muscovite. — Les cristaux de nickel s'accolent sur le clivage *p* (001) du mica suivant deux orientations tournées l'une par rapport à l'autre de 30° (ou 90°).

Dans les deux modes d'orientation, le plan d'accolement du nickel est le plan (111) de a^1. Dans le premier mode, il y a coïncidence de la rangée [110] du nickel avec la rangée [100] de la muscovite. Cette orientation est très nettement prépondérante. Beaucoup plus rares sont les zones du dépôt où apparaît le deuxième type d'orientation pour lequel la rangée [110] du nickel coïncide avec la rangée [010] du mica. Ce phénomène d'épitaxie a été obtenu à partir de 450°C et au-dessus.

3. ÉPITAXIE DU FER. — *a. Sur le sel gemme.* — Les cristaux de fer se déposent eux aussi sur les clivages de sel gemme, de sylvine et de K Br sous forme de cubes aux faces très réfléchissantes et aux arêtes vives. Sur NaCl, les phénomènes sont identiques à ceux décrits précédemment pour le nickel : deux orientations suivant les types I et II à partir d'une température T_e de 450°C. En parcourant au microscope toute la surface du clivage de NaCl, il est difficile de dire laquelle des deux orientations est prédominante.

b. Sur la sylvine. — La température du début d'épitaxie est 500°C. Pour cette température et les températures supérieures nous n'avons presque exclusivement observé que des cubes de fer reposant sur KCl par la face (001) avec parallélisme des rangées [110] du fer et [100] de KCl (type I d'orientation).

c. Sur KBr. — Ce n'est qu'à partir de 550°C dans l'échelle des températures croissantes qu'on a observé de façon certaine le phénomène d'épitaxie du fer identique à celui décrit ci-dessus sur la sylvine.

d. Sur le mica muscovite. — Les cristaux de fer s'accolent sur la face *p* (001) du mica suivant le plan de l'octaèdre et de façon que la rangée [110] du Fe soit parallèle à l'axe [010] du mica et cela à partir de 500°C.

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 429; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1987.

(*Laboratoire de Minéralogie et Institut d'Études nucléaires d'Alger.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Influence de la nature du solvant sur la structure des gels mésomorphes d'un copolymère séquencé styrolène-oxyde d'éthylène.* Note (*) de MM. **Antoine Skoulios** et **Gilles Finaz**, présentée par M. Jean Wyart.

Récemment ([1]), nous avons signalé la présence de phases mésomorphes dans les solutions concentrées d'un copolymère séquencé styrolène-oxyde d'éthylène. Dans le présent travail nous étudions l'influence de la nature du solvant sur la structure de ces phases ainsi que sur leurs paramètres structuraux.

Nous avons utilisé un copolymère séquencé du type AB, contenant 41 % de polystyrolène (A) et 59 % de polyoxyéthylène (B), et dont la masse moléculaire globale (moyenne en nombre) est de 13 600. Pour déterminer la structure des gels nous avons employé la technique de diffraction des rayons X aux petits angles ([2]). Nous avons interprété les diagrammes de diffraction et calculé les valeurs des paramètres structuraux en nous inspirant de travaux antérieurs sur les gels mésomorphes des savons ([2]).

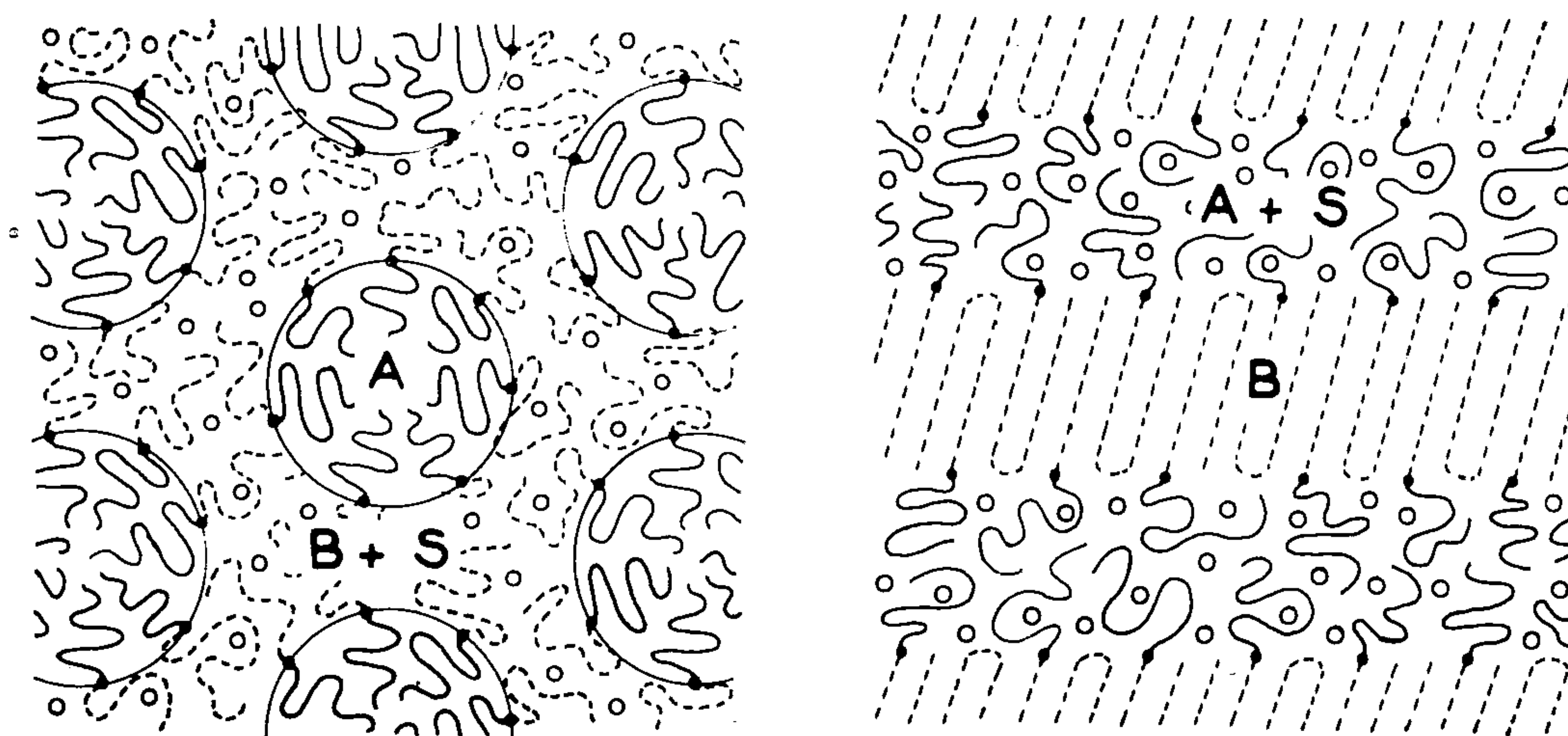


Fig. 1. — *A gauche* : structure en cylindres; *à droite* : structure en feuillets.
A, séquences polystyrolène (trait plein);
B, séquences polyoxyéthylène (trait discontinu);
S, solvant (cercles).

Nous avons préparé des gels avec deux solvants : le *nitrométhane*, qui est un bon solvant du polyoxyéthylène et un précipitant du polystyrolène, et le *phtalate de butyle*, qui, au contraire, est un bon solvant du polystyrolène et un précipitant du polyoxyéthylène.

Les diagrammes de diffraction de ces gels contiennent deux, trois ou quatre raies extrêmement fines qui dénotent une organisation cristalline à grande échelle bien développée.

En examinant les espacements des raies de diffraction, nous avons pu mettre en évidence, par analogie avec les savons ([2]), deux types de structure, l'une en cylindres, l'autre en feuillets. La première a été observée uniquement en présence de nitrométhane, pour des teneurs en copolymère comprises entre 55 et 80 %; la seconde essentiellement en présence de phtalate de butyle, pour des teneurs comprises entre 60 et 100 %, et également en présence de nitrométhane mais pour des teneurs supérieures à 95 % (*fig.* 2).

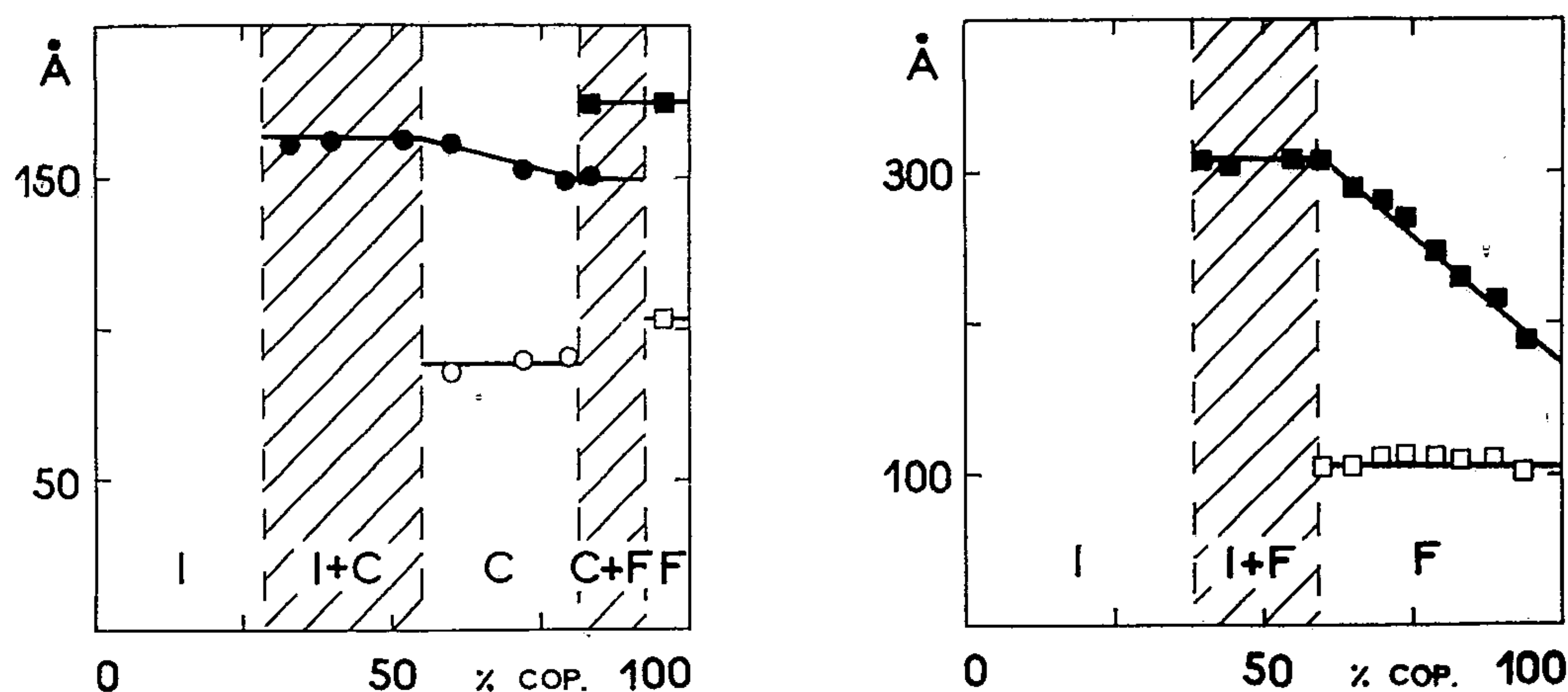


Fig. 2. — Paramètres structuraux : *à gauche*, nitrométhane; *à droite*, phtalate de butyle.

Cercles noirs : distance entre les axes des cylindres.
Cercles blancs : diamètre des cylindres.
Carrés noirs : épaisseur totale du feuillet.
Carrés blancs : épaisseur de la couche polyoxyéthylène.
Domaines d'existence : I, solution isotrope; C, cylindres; F, feuillets; I + C, solution + cylindres; C + F, cylindres + feuillets.

La structure en cylindres correspond à l'assemblage, selon un réseau bidimensionnel hexagonal, de cylindres de longueur indéfinie. L'intérieur des cylindres est occupé par les séquences polystyrolène; l'espace compris entre les cylindres est occupé par le mélange des séquences polyoxyéthylène avec le solvant (*fig.* 1).

La structure en feuillets correspond à l'empilement de feuillets indéfinis, parallèles et équidistants. Chaque feuillet est constitué par la superposition de deux couches distinctes, l'une contenant les séquences polyoxyéthylène, l'autre le mélange des séquences polystyrolène avec le solvant (*fig.* 1).

Quant à la configuration des séquences du copolymère dans ces structures, les diagrammes de Debye-Sherrer que nous avons enregistrés montrent que les séquences polystyrolène sont dans tous les cas à l'état amorphe, alors qu'au contraire les séquences polyoxyéthylène adoptent une configuration qui est amorphe dans les structures en cylindres (les

chaînes du polyoxyéthylène sont ici dissoutes) et « cristalline » dans les structures en feuillets.

Nous avons calculé les paramètres de la structure en cylindres et des structures en feuillets pour différentes teneurs des systèmes en copolymère (*fig.* 2). Dans les structures en cylindres, le diamètre des cylindres, qui sont formés uniquement par les séquences polystyrolène et ne contiennent pas de solvant, reste égal à 88 Å dans toute l'étendue du domaine d'existence de la phase, alors que la distance entre les cylindres augmente régulièrement avec la teneur en solvant. Dans les structures en feuillets, l'épaisseur de la couche formée par les séquences « cristallines » polyoxyéthylène reste égale à 105 Å, dans toute l'étendue du domaine d'existence de la phase, et aussi bien avec le phtalate de butyle que le nitrométhane, alors que l'épaisseur totale du feuillet augmente régulièrement avec la teneur en solvant.

Cette étude met en évidence l'influence de la nature du solvant sur la structure et la configuration des chaînes macromoléculaires d'un copolymère séquencé en solution concentrée. Une étude systématique des paramètres structuraux sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) A. Skoulios, G. Finaz et J. Parrod, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 739.

(2) V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios et F. Husson, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 660; F. Husson, H. Mustacchi et V. Luzzati, *Ibid.*, 13, 1960, p. 668.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

GÉOLOGIE. — *Origine et localisation de l'énergie de la granitisation.* Note (*) de M. **Jan Houghton Brunn**, présentée par M. Jean Wyart.

La granitisation de sédiments exige un transfert localisé d'énergie des couches profondes aux couches superficielles de la croûte. Attribué généralement à l'enfoncement de la lithosphère (géosynclinaux), ce transfert serait plutôt déterminé par le soulèvement en voûte (pli de fond) de la croûte cristalline, entraînant une décompression des couches sous-jacentes et la séparation de leurs éléments volatils, susceptibles dès lors de monter vers la surface.

Tant qu'on attribuait l'origine des granites à la consolidation d'un magma granitique, la question de l'apport d'énergie ne se posait pas, puisqu'il n'y avait que dissipation de l'énergie thermique transportée par le magma. Mais on admet aujourd'hui très généralement, après une discussion qui a duré trois décades, que les granites proviennent de la transformation de roches sédimentaires, soit par migration d'ions, soit par une *fusion fractionnée* [J. Wyart et G. Sabatier, 1957, 1959; H. Winckler, 1958, 1960; L. Glangeaud, 1959, 1960 ([1])] ou *anatexie différentielle* [P. Eskola, 1933 ([2])], en présence d'eau et d'autres fondants, phénomène réciproque de la *cristallisation fractionnée* (Bowen) qu'on observe dans les gros massifs de roches basiques [Wager et Deer, 1939; Brunn, 1950-1960, ([3])].

Quel qu'en soit le mécanisme, une telle transformation exige un énorme transfert d'énergie thermique des zones profondes aux parties plus superficielles de la croûte. Le phénomène est discontinu et sa localisation, dans l'espace et dans le temps, pose un problème qui ne paraît pas avoir reçu de solution satisfaisante.

On a généralement fait appel à la subsidence (Daly, Anderson, Vening-Meinesz, Stille, Umbgrove, Beloussoff, Fourmarier, Rittmann et bien d'autres), parfois à des montées de magma basaltique [A. Holmes, 1931; L. Glangeaud, 1958 ([4])] ou bien aux deux phénomènes (L. Glangeaud). Les montées basaltiques, dont on ne voit jamais trace sous les batholites granitiques, nécessiteraient la formation de fissures ouvertes en bas et fermées en haut; en outre, les injections de basaltes et de dolérites, ne provoquant guère de métamorphisme, n'ont été invoquées qu'à propos de plutons restreints.

L'idée de la formation des granites par suite de l'enfoncement des sédiments provient de l'association des premiers avec les chaînes plissées qui seraient elles-mêmes passées par un stade géosynclinal. Les objections à cette hypothèse sont nombreuses : l'enfouissement devrait être considérable (750° = au moins 25 km); on connaît des séries sédimentaires intactes de plusieurs kilomètres d'épaisseur; au contraire, bien des granites se sont manifestement formés à des profondeurs plus faibles et sur des

boucliers; il y eut parfois plus d'un cycle de granitisation, ce qui exigerait des plongées successives; la granitisation n'accompagne pas la subsidence géosynclinale mais les phases de surrection syn- ou surtout post-tectoniques et les granites se trouvent, en gros, en position anticlinale; les dômes de granite sont une des structures les plus répandues dans les vieux socles [Eskola, 1948 (5)]. Enfin, l'enfoncement des sédiments, en accroissant la pression dans les couches profondes, y favoriserait la rétention des éléments volatils, s'opposerait à leur départ, alors que la granitisation semble bien impliquer un apport de tels éléments [Misch, 1949, (6)].

L'étude des phénomènes de différenciation dans les roches basiques m'a amené (3) à souligner l'importance primordiale de la *décompression* dans la séparation, à partir d'un magma basique homogène, des éléments volatils représentés surtout par l'eau et les corps qu'elle dissout, en particulier la silice et les alcalins.

Dans des conditions statiques de température et de pression, une telle séparation n'a aucune raison de se produire à partir de ce qu'on peut appeler le magma, vraisemblablement basique, sous-jacent à la lithosphère (croûte cristalline) : le magma constitue normalement une solution en équilibre à chaque niveau de température et de pression. La température variant peu et lentement, ce sont les variations de pression, résultant notamment des mouvements orogéniques, qui vont déterminer les départs d'éléments volatils.

La décompression des couches sous-jacentes à la croûte peut résulter de deux types opposés de mouvements :

1° d'une *distension* amenant l'ouverture de fractures profondes qui provoque une fluidification et une dégazéification immédiates du magma et ainsi, par suite de l'expansion des gaz, sa montée et son épanchement en surface (ophiolites, basaltes);

2° d'une *compression latérale* de portions déjà rigides de la croûte produisant un bombement, autrement dit un *pli de fond*, selon l'expression d'Argand. De tels plis de fond se produisent soit dans les chaînes qui ont atteint la limite des déformations de type alpin, soit dans les vieux socles amincis par l'érosion. En forme de voûte ou de dôme, parfois de flexure (*granites de flexures* de P. Teilhard de Chardin), ils doivent provoquer, vers leur partie axiale ou centrale, une décharge de la couche sous-jacente à la croûte cristalline, donc une décompression et le départ d'une partie des éléments volatils maintenus jusque-là en solution par la pression. Cette phase très fluide (eau super-critique, etc.) pourra pénétrer et transformer les couches surincombantes.

La granitisation des parties profondes de la croûte peut alléger celle-ci et être par la suite à l'origine de surrections isostatiques ou plutôt, en réduisant l'affaissement des zones les plus granitisées (7) (lors de la rémission

des contraintes orogéniques), accentuer l'allure en voûte ou en dôme des batholites.

La notion de granitisation par soulèvement est plus conforme aux faits observés (batholites anticlinaux, etc.) que celle d'enfoncement. Le relais de la pression interne sous-crustale par la compression orogénique (décharge du poids de la croûte) rend compte de la libération de l'énergie latente du magma et de son transfert aux zones superficielles.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) J. WYART et G. SABATIER, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 80, 1957, p. 399-401; 82, 1959, p. 201-210; H. G. F. WINCKLER et H. VON PLATTEN, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 15, 1958, p. 91-112; H. G. F. WINCKLER, *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, (2), 3, nº 2, 1960, p. 67-77; L. GLANGEAUD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1693; *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.* (2), 3, nº 2, 1960, p. 77-87.

(2) P. ESKOLA, *Soc. Géol. Finlande*, C. R. 7, p. 12.

(3) L. R. WAGER et W. A. DEER, *Med. om Groenland*, 105, nº 4, p. 1-352; J. H. BRUNN, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 988; *Ann. Géol. Pén. Hellénique*, 7, 1956, p. 1-358; *Rev, Géogr. Phys. Géol. Dyn.* (2), 3, nº 3, 1960, p. 115-132.

(4) A. HOLMES, *Géol. Mag.*, 1931, p. 241; L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. géol. Fr.* (6), 8. 1958, p. 961-978.

(5) P. ESKOLA, *Quat. J. Géol. Soc. London*, 104, 1948, p. 461-476.

(6) P. MISCH, *Ann. J. Sc.*, 247, 1949, p. 209-245, 372-406, 637-705.

(7) Conformément à l'hypothèse de A. MC GREGOR, *Trans. Géol. Soc. South Africa*, 54, 1951, p. 27-71.

(*Laboratoire de Géographie physique et de Géologie dynamique, Sorbonne*).

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur l'existence de masses d'air stratosphériques différenciées au-dessus des courants jets troposphériques.* Note (*) de M. GEORGES BARBÉ, présentée par M. André Danjon.

L'exécution à Trappes, près de Paris, d'une série de 12 sondages successifs combinés : *vent* et *température* en 24 h les 11 et 12 octobre 1960, a mis en évidence certaines particularités de la stratosphère moyenne et élevée au-dessus des courants jets, troposphériques :

— De part et d'autre d'un plan sensiblement vertical contenant l'axe d'un courant jet une brusque différence de température sépare à tous niveaux entre 10 et 30 km (au moins) deux stratosphères distinctes.

Dans le cas particulier étudié, cette différence de température dépasse 4°C pour deux sondages consécutifs à 1 h 30 mn d'intervalle.

Les courants jets (ou tubes de jets) troposphériques constituent un phénomène de la circulation atmosphérique qui se manifeste, dans une certaine mesure, à l'échelle « synoptique » : distance entre deux stations du réseau de sondages égale à plusieurs centaines de kilomètres, deux sondages par période de 24 h.

Pour mettre en évidence les caractères (plus fins) d'un tel courant : ceux par exemple qui influent sur la navigation aérienne, il faut descendre à des échelles de temps et d'espace inférieures aux échelles synoptiques correspondantes.

En ce qui concerne le vent proprement dit : nous avons montré, par ailleurs (1) que la circulation atmosphérique d'altitude possède un degré relativement élevé de permanence qui se marque :

— soit par la constance relative du vent en altitude mesuré en un point;

— soit dans le cas des tubes de jet, lorsque le vent en altitude à la verticale d'un point de sondage est rapidement variable dans le temps, par la permanence relative de la circulation à l'intérieur du tube, celui-ci étant animé d'un mouvement de translation d'ensemble, par rapport au sol.

La connaissance de la circulation verticale de l'air au voisinage de l'axe d'un tube de jet est une donnée nécessaire à l'élaboration ou à la justification d'une théorie des « courants jets ».

La mesure directe de la vitesse verticale de l'air — avec le degré de précision nécessaire, le mètre par seconde au moins — présente des difficultés opératoires qui n'ont pu être surmontées jusqu'à présent; par ailleurs, la répartition verticale de la température en altitude au voisinage de l'axe du tube, constitue, moyennant certaines hypothèses, une donnée équivalente à la répartition des vitesses verticales.

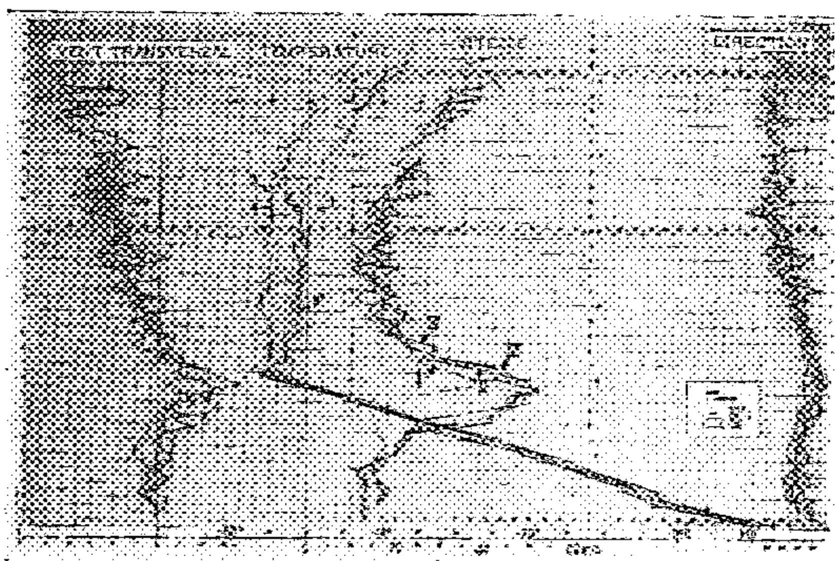
Les résultats qui sont présentés ci-dessous sont obtenus à l'aide d'une sonde de température dont l'élément sensible est un thermomètre bilame.

L'inertie de cette sonde est relativement importante, celle-ci est de plus sensible au rayonnement solaire direct. Les erreurs systématiques correspondantes affectant la température sont comparables à un niveau donné :

— d'une part, pour des ballons de sondage ayant la même vitesse ascensionnelle, ce qui est le cas pour nos mesures;

— d'autre part, pour des sondages exécutés à des heures « voisines ».

Par contre, l'excès de température — dû, presque uniquement au rayonnement solaire direct — affectant un sondage exécuté à 12 h 00 m T. U. relativement à un sondage exécuté à 00 h 00 m T.U. dépasse 11°C, au mois d'octobre, à la latitude de Trappes, et à des niveaux voisins de 30 km.



Variation en fonction de l'altitude (ordonnée) du vent et de la température (abscisse) au voisinage d'un tube de jet.
11 octobre 1960.
09 h 37 m T. U. : I. Vent; 1. Température.
12 h 00 m T. U. : II. Vent; 2. Température.
13 h 40 m T. U. : III. Vent; 3. Température.
15 h 25 m T. U. : IV. Vent; 4. Température.

Nous avons procédé à Trappes (Seine-et-Oise) entre 09 h 30 m T. U. le 11 octobre 1960 et 10 h 00 m T. U. le 12, à 13 sondages consécutifs combinés *vent* et *température*.

Le même ballon emporte un « réflecteur passif » poursuivi automatiquement par radar d'où résulte la mesure du vent et une sonde de température.

L'altitude est déterminée, au radar, avec une précision toujours supérieure à 200 m.

L'intérêt de ces mesures est qu'elles ont eu lieu dans l'intervalle de temps où un tube de jet de direction Nord-Ouest surmontait la station de sondages en se décalant d'Ouest en Est.

Lors du premier sondage à 09 h 27 m le 11, le ballon a pénétré dans la « partie froide » (2) du tube, pour devenir voisin de l'axe du tube durant le deuxième sondage le 11 à 12 h 00 m T. U. et traverser, lors des sondages suivants la « partie chaude » (2) du tube.

C'est ce que met en évidence la succession des courbes de la vitesse du vent en fonction de l'altitude :

Il a fallu moins de 2 h 30 m pour que la verticale de Trappes passe de la partie froide du tube jusqu'au voisinage de l'axe du tube, et environ quinze heures pour qu'elle sorte du tube du côté chaud de celui-ci.

Ceci confirme ([3]) l'existence d'un gradient horizontal de vent plus de 10 fois plus fort du côté froid que du côté chaud du tube dans le plan horizontal contenant l'axe de celui-ci.

La répartition verticale de la température permet de définir dans la stratosphère entre 10-11 et 30 km environ deux classes de sondage (*fig.*).

Les deux premiers sondages : 09 h 37 m et 12 h 00 m T. U. le 27 qui constituent la première classe sont à tous niveaux plus chauds de 4 à 6°C que les deux sondages suivants à 13 h 26 m et 15 h 40 m T. U. ceux-ci étant eux-mêmes confirmés par les sondages exécutés entre 17 h 43 m et 05 h 35 m T. U., tandis que les deux sondages « de jour » à 07 h 17 m, 09 h 14 T. U. le lendemain 12 octobre confirment sensiblement, dans la stratosphère, les sondages de la première classe.

Si l'on admet que la variation correspondante entre 12 h 00 m et 13 h 26 m de l'erreur systématique due au rayonnement — erreur croissant avec l'altitude — est inférieure à un degré centigrade, on aboutit aux conclusions suivantes qui demandent à être confirmées :

Il existerait dans la stratosphère au voisinage du plan vertical contenant l'axe d'un tube de jet entre les niveaux 10 km (*la tropopause*) *et* 30 km (*au moins*) *une surface de discontinuité de la température, cette surface étant très peu inclinée sur la verticale.*

L'existence de ces surfaces est à rapprocher de l'existence des surfaces ou zones frontales séparant dans la troposphère deux masses d'air synoptiques distinctes à cette différence essentielle près que les surfaces frontales troposphériques sont très peu inclinées sur le plan horizontal.

Il semble permis de rechercher — si celles-ci existent — l'origine de masses d'air stratosphériques différenciées dans un mouvement vertical affectant l'ensemble de la masse d'air.

Un déplacement vertical limité — dans le cas présent — à quelques centaines de mètres suffit à justifier numériquement le phénomène.

(*) Séance du 24 mai 1961.

([1]) G. D. BARBÉ, *Journal Scientifique de la Météorologie*, n° 38, avril-juin 1958.

([2]) G. D. BARBÉ, *Données numériques sur quelques courants « jet » mesurés au-dessus de la région parisienne au cours de l'année* 1956 (*La Météorologie*, n° 44, octobre-décembre 1956).

([3]) G. D. BARBÉ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 230.

(*Météorologie Nationale*, 1, *quai Branly, Paris*, 7e.)

MÉTÉOROLOGIE. — *Utilisation des nuages orographiques stationnaires pour des recherches sur la pluie provoquée.* Note (*) de M. **Pierre Cachera**, transmise par M. Léopold Escande.

La présente Note a pour objet de montrer le parti qu'on peut tirer des écoulements stationnaires de l'atmosphère sous le vent des montagnes pour l'étude de la physique des nuages. La deuxième partie de la Note propose l'application de ces idées à une opération de pluie provoquée.

On sait qu'un nuage, se déplaçant avec la masse d'air qui lui a donné naissance, est une suspension dans l'air de très petites particules d'eau liquides ou solides. Pour une masse nuageuse restant entre des limites d'altitudes constantes, il est nécessaire d'admettre qu'à une échelle de temps donnée, le nuage a été en moyenne traversé de bas en haut par un flux d'air. Ce courant ascendant peut avoir des vitesses très variables, allant du centimètre par seconde nécessaire pour soutenir des particules d'eau ayant un diamètre de l'ordre de 20 μ à plusieurs mètres par seconde dans les cumulus.

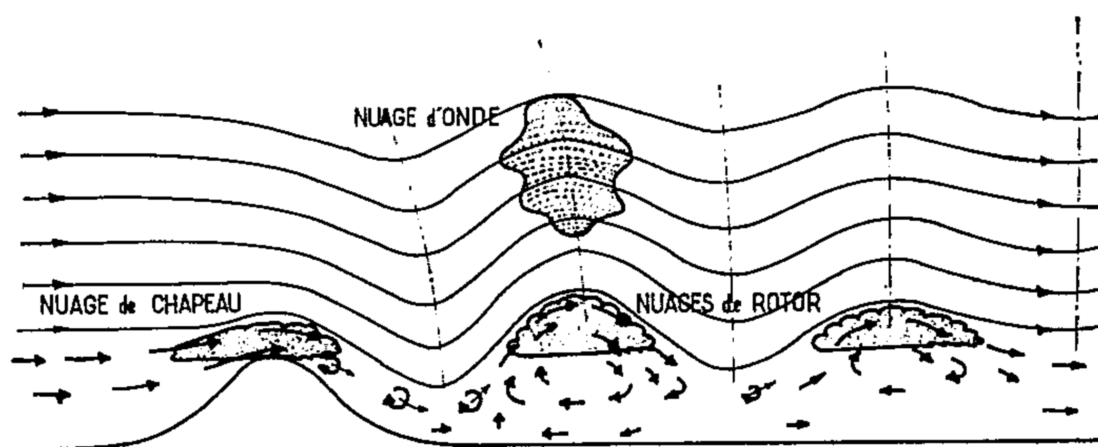
Les nuages orographiques stationnaires procèdent d'un principe différent puisqu'ils sont traversés horizontalement par le flux d'air. On distingue les nuages d'ondes qui apparaissent à la crête des ondes stationnaires qui peuvent se former sous le vent des montagnes; et, dans la basse couche turbulente, le nuage de chapeau coiffant la montagne et les nuages de rotor situés sous le vent.

On n'a pas de renseignements expérimentaux sur la structure physique des nuages d'onde. Cependant, l'analyse de ce qui se passe est simple : au cours de sa montée une particule arrive à saturation, condense et, si la teneur totale en eau reste constante, la teneur en eau condensée croît jusqu'à la crête de l'onde et redécroît alors progressivement. L'important est l'absence souvent totale de turbulence dans l'écoulement qui permet, à l'échelle de quelques minutes, de considérer comme négligeables les échanges d'eau entre les filets d'air. On peut donc par le calcul, définir l'état de la particule d'air en chaque point et calculer le temps que met une particule à traverser le nuage de part en part (par exemple avec une longueur d'onde de 12 km, une profondeur de nuage de 6 km, et une vitesse de vent de 20 m/s, le temps de traversée est de 5 mn). Les écoulements stationnaires ondulatoires peuvent être considérés comme une immense soufflerie mise à notre disposition par la nature.

Il est possible de mesurer l'activité de noyaux glaçogènes (Ag I ou autre substance) en émettant ces noyaux au bord d'attaque d'un nuage d'onde formé d'eau surfondue.

L'expérience *in situ* ainsi faite échappe évidemment aux critiques qu'on peut formuler à l'encontre de l'extrapolation des résultats d'expériences de laboratoire.

Un éventuel grossissement des gouttes dû au processus Bergeron peut être mis en évidence à l'aide d'un radar météorologique installé au sol. On peut également juger des effets d'une insémination artificielle en noyaux glaçogènes cn observant le bord de fuite du nuage où peut apparaître un virga (étude par le film accéléré). Les expériences pouvant être conduites de jour ou de nuit grâce au radar, on peut faire l'étude objective de l'influence du rayonnement solaire sur la désactivation des germes. L'intérêt de ces recherches est de mettre au point un procédé de production de noyaux glaçogènes à action rapide pour le déclenchement des précipitations artificielles orographiques.



Il convient de rappeler que le nuage n'est pas un réservoir d'eau, mais que, lié au courant ascendant qui l'a créé, c'est une machine à condenser puis à précipiter l'humidité contenue dans la masse d'air qui l'environne. Les nuages qui progressent avec la masse d'air (Cu de traine par exemple) épuiseraient celle-ci très vite sans la reconstitution des réserves d'humidité par l'évapotranspiration au sol. Il en va autrement avec les nuages stationnaires, traversés horizontalement par le vent, qui peuvent extraire de la masse d'air qui passe un certain pourcentage de l'eau qu'elle contient. Si le vent est faible, seul le nuage de chapeau peut exister : il précipite d'autant moins d'eau que l'atmosphère est stable. Si le vent est fort ($>$ 10 m/s) et l'atmosphère stable on peut avoir simultanément des nuages de chapeau, de rotor et d'onde dont aucun ne donne en général d'eau en l'absence de stimulation artificielle et ceci parce que le temps de passage des particules dans la masse nuageuse est trop bref. Pourtant nuages d'onde et de rotor représentent un énorme potentiel de pluie possible compte tenu de la puissance des courants ascendants qui leur sont liés.

Les nuages d'ondes ne peuvent pas servir à une opération industrielle de pluie provoquée et ne seront utilisés qu'en tant que « laboratoire » de recherche : en effet, situés en régime d'écoulement laminaire, il est impossible d'en inséminer de vastes zones à partir de sources ponctuelles;

et comme dans la couche de transition séparant l'écoulement laminaire supérieur de l'écoulement sous-ondulatoire turbulent règne une isothermie ou même une inversion formant blocage, il est interdit d'espérer pouvoir inséminer les nuages d'onde à partir d'émetteur au sol.

La basse couche peut avoir elle aussi un débit-masse horizontal important car la masse spécifique y est plus grande (exemple du 27 janvier 1956 à Saint-Auban/Durance : estimation minimale de 12 m/s sur 1000 m d'épaisseur avec $\rho = 1$ kg/m^3, débit de 12.10^6 kg/s pour une largeur de 1 km le long de la ligne de crête : au rapport de mélange moyen de 4 g/kg c'est un débit d'eau de 48 000 kg/s; estimons le débit d'eau récupérable à 10 000 kg/s, soit 36 000 t par heure et par kilomètre de crête. Si l'averse est répartie sur une bande parallèle à la crête de 2 km de large, son intensité sera de 18 mm/h). On voit que, compte tenu d'un rapport de mélange plus grand qu'en altitude, l'averse possible est intense.

Tout dépend évidemment du pourcentage d'eau extrait. Ce pourcentage a, pour chaque situation, une valeur théorique maximale qui croît avec l'amplitude du soulèvement mais dépend en fait de la rapidité du processus Bergeron qui peut être accrue par l'augmentation du nombre des noyaux actifs. On peut aussi accroître la durée de ce processus Bergeron qui n'est qu'une fraction du temps de passage dans le nuage en utilisant des noyaux artificiels plus actifs que les germes naturels et agissant à une température moins basse.

Les connaissances que nous avons aujourd'hui sur la couche sous-ondulatoire turbulente telle qu'elle se forme sous le vent d'une crête nous conduisent à penser que le nuage de rotor est particulièrement intéressant en vue de la stimulation artificielle du processus Bergeron qui, comme on le sait, conduit à la pluie :

— puissant courant ascendant (6 m/s et plus) dans la partie amont du rotor amenant rapidement dans le nuage des germes émis au sol;

— extrême turbulence de ce courant ascendant assurant une forte diffusion des germes et permettant une insémination complète de la ligne de nuage à partir de sources ponctuelles en nombre limité;

— extrême turbulence au sein du nuage et dans la partie aval du rotor devant assurer la formation de gouttes plus grosses par coalescence;

— puissant courant descendant dans la partie aval du rotor là où achèvent de se former les gouttes de pluie : même les gouttes de petites dimensions peuvent atteindre le sol.

(*) Séance du 15 mai 1961.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le dosage de l'acide glyoxylique.* Note (*) de M. **Gilbert Durand**, présentée par M. Raoul Combes.

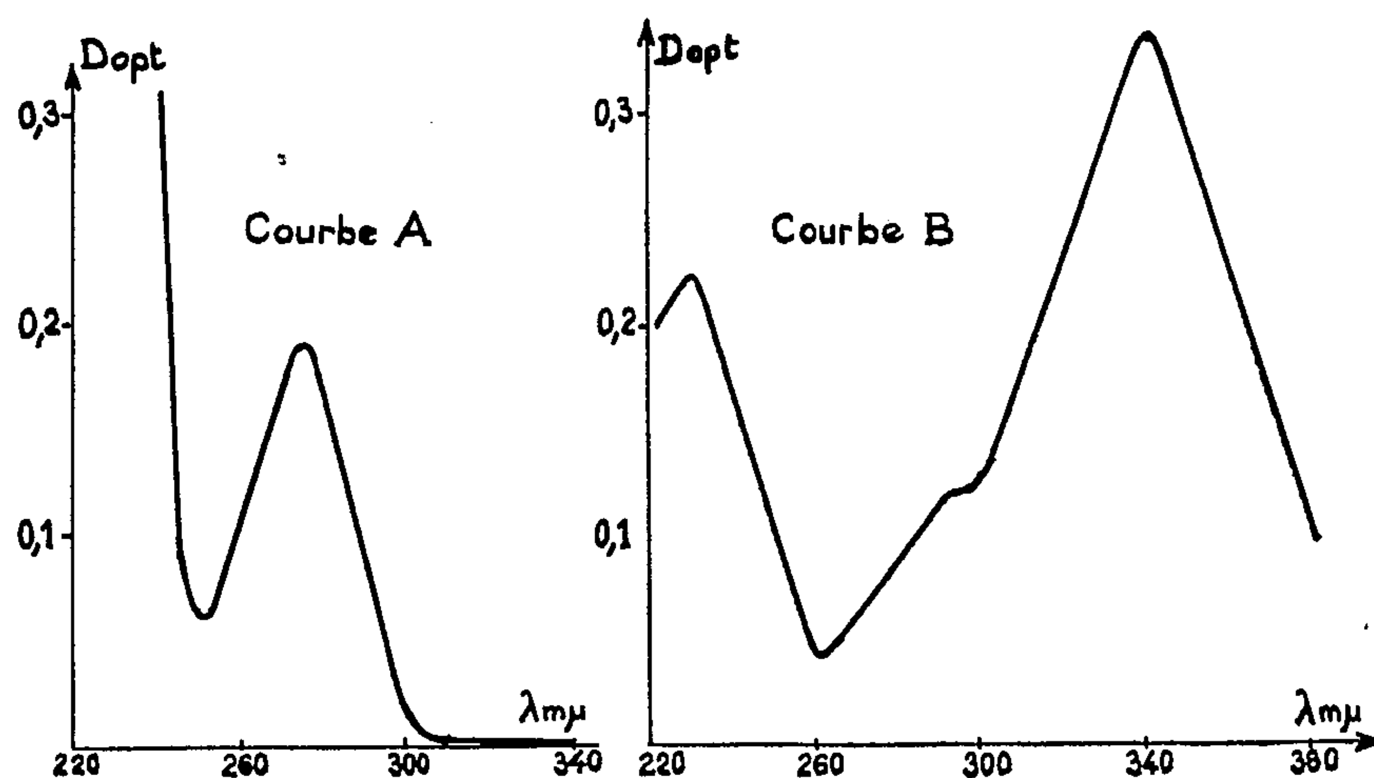
Mise au point d'une méthode de détermination de l'acide glyoxylique en présence d'acide allantoïque. Description d'une nouvelle méthode de dosage de l'acide glyoxylique par la mesure de l'intensité d'absorption de sa phénylhydrazone dans l'ultraviolet (340 mμ). Application à quelques acides cétoniques.

Généralement, l'acide glyoxylique est déterminé quantitativement par la mesure des intensités des colorations obtenues soit après condensation avec le résorcinol (¹), soit après formation de sa 2.4-dinitrophényl-hydrazone (²), soit enfin, et surtout, par une méthode reposant sur la réaction de Schryver-Fosse (³) : l'addition de chlorhydrate de phényl-hydrazine à une solution d'acide glyoxylique entraîne la formation d'une phénylhydrazone qui, oxydée par le ferricyanure de potassium en milieu chlorhydrique concentré, donne une coloration rouge.

Je me propose de montrer tout d'abord qu'il est possible, en modifiant les conditions opératoires habituellement utilisées (⁴), de doser l'acide glyoxylique en présence d'acide allantoïque. Par ailleurs, l'étude du spectre d'absorption de la phénylhydrazone glyoxylique m'a conduit à établir une nouvelle méthode de détermination quantitative de l'acide glyoxylique qui ne nécessite pas l'oxydation de la phénylhydrazone.

Dosage colorimétrique de l'acide glyoxylique. — Le mode opératoire communément utilisé est celui décrit par G. Brunel-Capelle (⁴) :

Dans un tube à essais, on introduit 2 ml de la solution à analyser neutre au réactif de Tashiro et contenant moins de 20 μM d'acide glyoxylique par litre; on ajoute 0,1 ml d'une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine à 4 % et l'on porte au bain-marie bouillant pendant 2 mn. On refroidit 1 mn, on ajoute 1,2 ml de HCl concentré et, après agitation, 0,1 ml d'une solution de ferricyanure de potassium à 10 %; on agite à nouveau. On mesure alors l'intensité de la coloration rouge obtenue à l'électrophotomètre (520 mμ).



Dans de telles conditions, en présence d'acide allantoïque, celui-ci est hydrolysé partiellement en acide glyoxylique et urée, ce qui rend le dosage impraticable. Cet inconvénient ne se présente pas si l'on réalise la condensation à 38° entre pH 2 et 6 pendant un temps compris entre 2 et 10 mn. En opérant à 38°, à pH 5,8, pendant 2 mn, la quantité d'acide allantoïque hydrolysé est inférieure à 1 %, ce pourcentage augmentant quand le pH diminue. La correction due à l'hydrolyse de l'uréide est négligeable (< 1 %), d'une part, lorsque le rapport des concentrations des deux acides (G/A) est supérieur à une certaine valeur dépendant du pH (30 à pH 5,8) et, d'autre part, lorsqu'on est limité par la sensibilité de l'appareil. Le mode opératoire suivant permet de déterminer les quantités d'acide glyoxylique et d'acide allantoïque présents dans une même solution :

Dans un tube à essais, on introduit 2 ml de solution dont le pH est voisin de 6, on amène à 38° en portant 5 mn au bain-marie, on ajoute 0,1 ml d'une solution de phénylhydrazine à 4 %, on porte de nouveau au bain-marie à 38° pendant 2 mn. On refroidit 1 mn dans le mélange eau-glace, on ajoute 1,2 ml de HCl concentré puis 0,1 ml d'une solution de ferricyanure à 10 %. De l'intensité de la coloration rouge obtenue, on déduit la quantité d'acide glyoxylique. On détermine ensuite l'ensemble des deux acides selon le mode opératoire de G. Brunel-Capelle décrit ci-dessus, en se plaçant à un pH compris entre 2 et 5.

Remarque. — En présence d'acide allantoïque et d'allantoïne, on déterminera l'acide glyoxylique seul à 38°, la somme acide glyoxylique + acide allantoïque à 100° et l'ensemble des trois composés à 100° après transformation de l'allantoïne en acide allantoïque à pH 12 ([5]).

Dosage spectrophotométrique de l'acide glyoxylique dans l'ultraviolet. — Le spectre de la phénylhydrazine est représenté par la courbe A obtenue en mesurant à différentes longueurs d'onde les densités optiques d'une solution contenant 40 mg de chlorhydrate de phénylhydrazine par litre de HCl 0,01 N. La phénylhydrazine possède un maximum d'absorption à 275 mμ; à partir de 315 mμ, l'absorption devient pratiquement nulle. La courbe B représente le spectre de la phénylhydrazone glyoxylique seule. On constate que le maximum d'absorption se trouve à 340 mμ, c'est-à-dire dans une zone où la phénylhydrazine n'absorbe pas. Le dosage pourra donc être pratiqué en présence d'un excès de réactif selon le mode opératoire ci-dessous :

Dans un tube à essais, on introduit 2 ml de solution d'acide glyoxylique contenant moins de 0,5 mM d'acide par litre (pH compris entre 2 et 6), on porte 5 mn au bain-marie à 38°, puis on ajoute 0,1 ml de phénylhydrazine à 4 %; on porte de nouveau 2 mn au bain-marie à 38°, on refroidit 1 mn et l'on transvase quantitativement dans une fiole jaugée de 50 ml en complétant au trait de jauge avec HCl 0,01 N.

Le coefficient d'absorption moléculaire ε varie avec le pH : une augmentation de la valeur du pH détermine une diminution de la densité optique et provoque le déplacement du maximum d'absorption vers de plus courtes longueurs d'onde, le maximum étant toujours obtenu pour un pH inférieur ou égal à 2. A ce pH $\varepsilon = 18\,700$.

Il est en outre possible de doser les uréides glyoxyliques en les transformant au préalable en acide glyoxylique comme il a été indiqué lors du dosage colorimétrique. De plus, les acides cétoniques, qui se condensent avec la phénylhydrazine, peuvent être déterminés par cette même méthode. Le tableau suivant donne les longueurs d'onde représentant les maximums d'absorption des phénylhydrazones de quelques-uns d'entre eux.

Acides.	Maximums d'absorption des phénylhydrazones.
Pyruvique	325
Oxaloacétique	330
α-cétoglutarique	330
Mésoxalique	360

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) M. PESEZ et J. BARTOS, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1959, p. 481.
(2) T. E. FRIEDEMANN et G. E. HAUGEN, *J. Biol. Chem.*, 147, 1943, p. 415.
(3) R. FOSSE, A. BRUNEL et P. E. THOMAS, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1615.
(4) G. BRUNEL-CAPELLE, *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1955.
(5) G. E. YOUNG et C. F. CONWAY, *J. Biol. Chem.*, 142, 1942, p. 839.

(Laboratoire de Physiologie végétale, B. M. P. V., Faculté des Sciences, Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du fructose sur la croissance des prothalles d'*Equisetum *sp.* Note (*) de Mme **Germaine Hurel-Py**, présentée par M. Lucien Plantefol.

A l'obscurité, le fructose ajouté au milieu minéral n'augmente pas la croissance des prothalles, contrairement au glucose. En jours courts, à la concentration de 1 %, il provoque la mort des prothalles et, à 0,5 %, une croissance inférieure à celle obtenue avec le glucose. En jours longs, la croissance est aussi bonne avec le fructose qu'avec le glucose.

Le glucose, ajouté au milieu minéral de Knop dilué de son volume d'eau, accélère dans de grandes proportions la croissance des prothalles *d'Equisetum* à la lumière naturelle [1]. Le fructose, dans les mêmes conditions, donne des résultats contradictoires, dus probablement aux variations de la luminosité. Il était donc nécessaire d'utiliser un éclairage artificiel contrôlé.

De jeunes explantats *d'Equisetum* sp. sont déposés dans du milieu minéral additionné soit de 0,5 ou de 1 % de glucose, soit de 0,5 ou de 1 % de fructose, à raison de 24 cultures pour chacun des milieux. La moitié des cultures est placée sous un éclairage artificiel de 3 000 lx fourni pendant 8 h par jour (jours courts) tandis que l'autre moitié reçoit le même éclairage pendant 16 h (jours longs), la température varie entre 24 et 27°. Au bout de 50 jours environ, 9 ou 10 cultures (suivant leurs tailles) de chacun des huit lots sont pesées séparément, puis mises à sécher globalement pour l'estimation du poids sec [2]. Les deux ou trois cultures restantes servent à produire les explantats qui seront déposés dans du milieu frais identique à celui dont ils proviennent. Trois passages successifs sont ainsi opérés, afin d'avoir l'assurance que les résultats ne sont pas dus à une variabilité transitoire provoquée par le changement de milieu. A la fin du troisième passage les 12 cultures sont pesées. Dans un cas seulement (exp. I) l'expérience a été prolongée jusqu'au cinquième passage. Les résultats, sont résumés dans le tableau ci-après.

Une première observation s'impose : le pourcentage d'eau des cultures est toujours plus élevé dans les prothalles croissant en milieux renfermant 0,5 % de sucre que dans ceux en renfermant 1 %. La proportion d'eau n'est pas sensiblement modifiée par la qualité du sucre, mais par sa quantité : elle est due au phénomène d'osmose. Afin d'obtenir des résultats comparables, la croissance pondérale des cultures sur milieux fructosés a donc été rapportée à celle des cultures sur milieux glucosés de même concentration.

Une deuxième observation concerne la croissance des prothalles dans les milieux renfermant du glucose à 0,5 et à 1,%. Cette croissance n'est pas significativement différente, que les cultures soient placées en jours courts ou en jours longs [3]. Cela tend à faire supposer que la proportion

de 1 % de glucose ajoutée au milieu est inutile et que la concentration de 0,5 % suffit. (En effet si les cultures étaient capables d'assimiler plus de 0,5 % de glucose elles devraient, en jours courts, pousser mieux avec 1 % de glucose qu'avec 0,5 %.)

		Fructose 0,5 %.						Fructose 1 %.					
		1er passage.		2e passage.		3e passage.		1er passage.		2e passage.		3e passage.	
Exp. I.	C...	183	67	181	130	115	78	199	36	222	91	160	59
		26	46	18	122	12	83	23	35	24	100	16	
	L....	382	70	361	110	331	115	380	36	370	135	293	150
		32	66	30	93	25	104	42	33	36	136	26	177
Exp. II.	C...	182	67	246	58	236	51	161	55	216	38	227	39
		21	81	22	64	23	61	23	65	24	46	29	45
	L....	432	81	376	80	342	87	261	154	293	163	266	144
		51	71	38	61	40	98	37	143	45	124	47	83
Exp. III.	C...	126	60	233	45	256	59	148	42	234	12	230	Mort
		15	67	25	40	27	56	21	43	30	10	28	
	L....	461	82	557	77	591	85	445	63	570	84	597	Mort
		46	61	42	79	42	98	54	57	50	90	60	
Exp. IV.	C...	141	69	161	80	208	41	158	Mort	178	Mort	292	Mort
		14	71	15	80	20	45	20		22		32	
	L....	373	95	140	84	310	138 (*)	350	35	128	61	-	-
		39	90	7	130	21	133	33	30	8	75		
Exp. V.	C...	236	Mort	255	Mort	270	Mort	240	Mort	242	Mort	277	Mort
		25		33		25		27		26		27	
	L....	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Exp. VI.	C...	-	-	-	-	-	-	178	20	240	Mort	-	Mort
								26	23	31			
	L....	-	-	-	-	-	-	409	115	375	142	117	Mort
								49	106	47	138	14	

Dans chacune des six colonnes, les nombres de droite se rapportent aux cultures sur fructose, les nombres de gauche aux cultures témoins provenant d'un milieu glucosé de même concentration que le milieu fructosé des sujets. A gauche est donné d'abord le poids frais moyen, en milligrammes, de la culture témoin, au-dessous le poids sec, en milligrammes. A droite pour les cultures sur milieu fructosé, les deux valeurs correspondantes sont exprimées en pour-cent des témoins. C, jours courts; L, jours longs.

On peut considérer, en général, que des différences supérieures à 20 % sont significatives. Les exceptions sont indiquées dans le texte.

Examinons maintenant les résultats obtenus au troisième passage :

En jours courts : lorsque le fructose est fourni à la concentration de 1 %, la croissance des prothalles est très mauvaise. Dans cinq expériences sur sept les cultures sont mortes, dans trois cas au cours du premier, dans les deux autres cas au cours du deuxième ou du troisième passage. Dans l'expérience I, les cultures sont mortes au cours du cinquième passage, ce qui porte à cinq sur sept le nombre d'expériences dans lesquelles le fructose a été incapable d'entretenir la vie des prothalles. Lorsque la

concentration de fructose est diminuée de moitié, la survie des cultures est meilleure, mais les croissances sont toujours inférieures à celles des témoins.

En jours longs : dans les milieux renfermant 1 % de fructose, la croissance est meilleure que sur milieu témoin ou lui est équivalente, dans deux expériences sur quatre conduites jusqu'au troisième passage. Dans les deux autres cas, les cultures sont mortes au cours du troisième passage, alors que leur croissance était jusque là satisfaisante. Avec 0,5 % de fructose, la croissance n'est pas significativement différente de celle des cultures témoins ([4]).

Pour vérifier l'action de la lumière sur l'utilisation du fructose, des explantats ont été placés dans du milieu minéral seul ou additionné de 1 % de fructose ou de glucose à raison de 24 explantats pour chacun des milieux. Le tout a été gardé à l'obscurité pendant trois mois (une expérience préliminaire ayant indiqué que la croissance est trop faible au bout de deux mois pour avoir une signification). Vingt-deux cultures ont alors été pesées, les deux autres réservées pour les observations microscopiques. Les résultats sont exprimés ci-dessous.

Milieux.....	Minéral.	Fructosé.	Glucosé.
Poids frais moyen (mg)..........	16	14	42
Poids sec moyen (mg)..........	2	3	7

A l'obscurité : la croissance est donc très faible et les cultures en milieux minéral et fructosé ne se sont pas accrues d'une façon appréciable. Par contre, elles ont a peu près triplé leur poids dans le milieu glucosé. Remarquons cependant que les prothalles obtenus en milieu fructosé sont, dans l'ensemble, un peu plus verts que ceux du milieu minéral, mais beaucoup moins verts que ceux du milieu glucosé.

Seule, une analyse des sucres des prothalles et du milieu restant après deux mois de culture, permettra d'expliquer ce comportement particulier des prothalles de Ptéridophytes.

(*) Séance du 24 mai 1961.

([1]) *Rev. gén. Botanique*, 66, 1959, p. 419-451.

([2]) Le poids des explantats a été négligé. Il est très faible : poids frais : 15 à 20 mg; poids sec : 2 à 3 mg.

([3]) Une seule exception est présentée par l'expérience II en jours longs, mais ce résultat doit être considéré comme aberrant car les poids secs ne le confirment pas pour les deux derniers passages.

([4]) Le résultat marqué d'un astérisque dans l'expérience IV n'est pas significatif, 6 cultures sur 12 étaient mortes et les autres présentaient un fort coefficient de variation.

(*Laboratoire de Biologie végétale V, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Laryngographie électrique de haute fréquence en régime phonatoire d'attaque, unique ou répété.* Note de MM. **Philippe Fabre**, **Rémi Saumont** et **Robert Roëlens**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Les auteurs étudient par le procédé glottographique de Ph. Fabre les modifications laryngées au cours de l'émission brusque d'une voyelle et au cours de sa répétition. Résultats graphiques comparés aux phonogrammes vocaux : figures avec légendes résumant l'interprétation.

Les méthodes de glottographie électrique de haute fréquence [1] sont ici appliquées au comportement musculaire du larynx en régime phonatoire d'attaque. Les enregistrements sont effectués au moyen du glottographe respiratoire à grande constante de temps déjà décrit [2]

Les tracés traduisent les changements de résistance électrique de la musculature laryngée, éprouvée de part en part du cartilage thyroïde : augmentation par constrictions musculaires dans la mesure où elles réduisent les épaisseurs transversales, diminution par détentes musculaires d'effet opposé.

Sur le tracé d'ensemble se greffent sous forme de pointes les variations de la résistance interfaciale glottique, lors du son émis. Un tracé de l'intensité microphonique de ce son accompagne sur nos clichés le tracé laryngographique.

1° Les attitudes laryngées ont été étudiées d'abord en régime phonatoire d'attaque unique : le sujet est prié d'émettre brusquement un son de voyelle. Le tracé (*fig.* 1) révèle de grandes oscillations laryngées préparatoires à l'émission, plus ou moins amples suivant les cas. Les pointes glottographiques du son se déclenchent brusquement sur le tracé sans que celui-ci en éprouve de solution de continuité. Elles surviennent au cours d'une phase de constriction musculaire consécutive à une détente préalable, suivie finalement d'un retour à la normale plus ou moins oscillant. On voit que le coup de glotte est polyphasique et intéresse le cours même du son.

La brusquerie de l'attaque sonore glottographique se manifestant souvent d'emblée à sa valeur maximale par tout ou rien sur une ligne d'évolution continue vient à l'appui de la thèse de R. Husson sur la commande des cordes vocales par des influx récurrentiels spécialisés [3].

La fin de l'émission glottique a lieu ou brusquement ou en lysis, quelquefois avec une discontinuité en marche d'escalier très brusque (*fig.* 2).

2° La seconde partie de notre étude se rapporte au comportement laryngé en attaques phonatoires répétées. Le sujet répète la voyelle choisie à intervalles brefs.

Nos tracés montrent que les émissions successives se greffent non pas sur une tonicité constante de la musculature laryngée mais sur des oscillations amples et régulières (*fig.* 3).

Les pointes glottiques surviennent dans les régions basses du tracé quand la constriction qui a suivi la première détente en annonce une

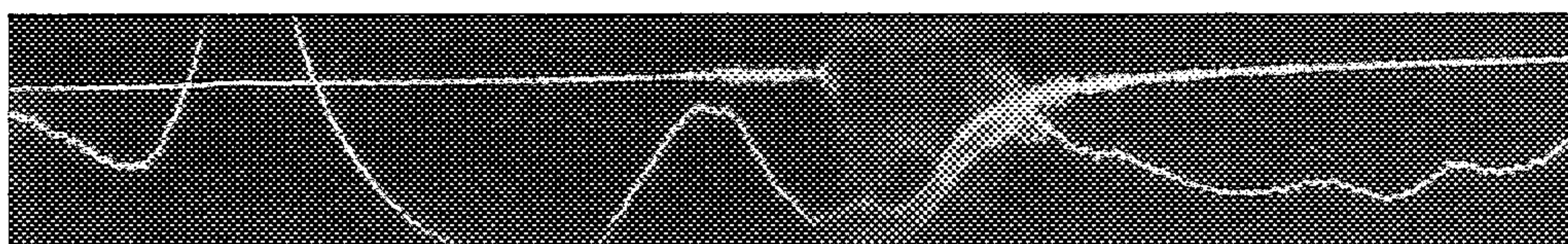


Fig. 1. — Émission unique de voyelle.

Les amplitudes vers le haut du tracé correspondent à une attitude laryngée de résistance électrique diminuée : détentes.

Les amplitudes vers le bas : résistance électrique accrue : constrictions dans le sens transversal. Tracé de l'intensité du son en parallèle.

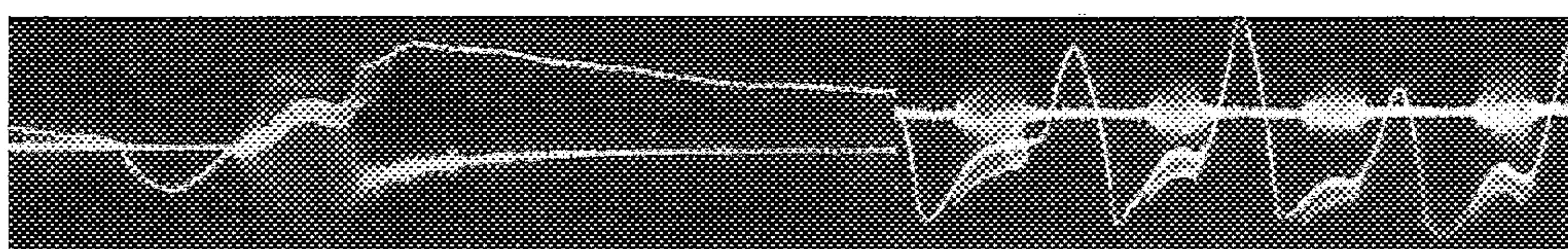


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Émission unique avec discontinuité glottographique vers la fin du son. Les pointes glottographiques dirigées vers le bas correspondent à des ouvertures de l'orifice glottique.

Fig. 3. — Émissions répétées de voyelles à brefs intervalles. Même lecture que pour les figures 1 et 2.

nouvelle. Elles brodent la branche montante de celle-ci. En régime d'émission unique c'était déjà dans le creux de constriction que les pointes glottiques s'amorçaient brusquement et se développaient sur la vague de détente consécutive.

Il nous a paru utile de préciser ainsi sur de nombreux sujets par nos moyens graphiques l'évolution du phénomène connu sous le nom de coup de glotte préparatoire au son et continué lors de son émission.

(1) Ph. Fabre, *Bull. Acad. Nat. Med.*, 1957, p. 66-69.
(2) Ph. Fabre, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1386.
(3) R. Husson, *Rev. Scient.*, 88, 1950 et *Thèse*, Paris, 17 juin 1950.

(*Laboratoire de Physique biologique, Faculté de Médecine, Lille.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude des relations hypothalamo-hypophysaires à l'aide de radioisotopes marqués au soufre* 35. Note (*) de Mme **Jacques Flament**, née **Jacqueline Durand**, (1) présentée par M. Robert Courrier.

L'existence d'un contrôle hypothalamique des activités hypophysaires est actuellement certaine. La part que prennent les divers noyaux anatomiquement individualisés de l'hypothalamus dans le contrôle des nombreuses ripostes hypophysaires reste toutefois très obscure.

C'est pourquoi les observations de Sloper (2), relatives au captage rapide d'acides aminés soufrés marqués par le ^{35}S au niveau des noyaux hypothalamiques, nous ont paru d'un grand intérêt en apportant une technique d'étude nouvelle de ce problème difficile.

Nous voudrions rapporter brièvement les résultats de quelques expériences préliminaires que nous avons entreprises à l'aide de cette méthode.

Comme Sloper, nous avons utilisé de la DL-méthionine et de la cystine (3), marquées par le ^{35}S, ce choix étant justifié par la richesse en acides aminés soufrés des hormones post-hypophysaires. Nous avons utilisé des rats mâles pesant de 100 à 150 g et nous avons injecté l'isotope par voie sous-durale dans la citerne postérieure. Nous avons d'abord utilisé de la DL-méthionine, chaque animal recevant 1/10e de millilitre correspondant à une radioactivité de 50 μC. 18 animaux ont été injectés et sacrifiés 1/2, 1, 2, 4, 6, 8, 10 et 24 h après l'injection. Les cerveaux et les hypophyses ont été fixés dans du formol à 10 %. Des coupes sériées de 8 μ d'épaisseur ont été effectuées et les autoradiographies ont été faites à l'aide d'une émulsion Ilford de type K 5. Le temps d'exposition a été de 10 à 15 jours. Les localisations que nous avons obtenues confirment les données de Sloper et peuvent se résumer comme suit :

Animaux sacrifiés une demi-heure après l'injection. — Nous avons constaté des localisations très nettes au niveau des noyaux supraoptiques, des cellules de Purkinje et de la couche des grains, et au niveau de la substance réticulaire dans le tronc cérébral. Des localisations très nettes mais de moindre intensité se retrouvent de façon constante au niveau des noyaux suprachiasmatiques, des noyaux paraventriculaires, des noyaux ventromédians et arciforme, et des noyaux mammillaires latéraux. Le noyau amygdalien, la corne d'Ammon et les régions habénulaires sont également marquées de façon précise. On note également une localisation de l'isotope dans l'antéhypophyse et dans les deux angles latéraux du lobe intermédiaire.

Animaux sacrifiés 10 h *après l'injection.* — Les localisations restent identiques au point de vue du système nerveux, mais on note une diffusion de l'isotope rendant les localisations moins sélectives. Après ce temps,

de même que chez les animaux sacrifiés après 24 h, apparaît une radioactivité dans le lobe postérieur de l'hypophyse, dont le noircissement devient d'un degré comparable à celui de l'antéhypophyse. Le néocortex n'est jamais visualisé même après 24 h.

Dans le deuxième temps, nous avons utilisé de la cystéine marquée au ^{35}S à raison de 1/10e de millilitre par animal, contenant une radioactivité de 25 μC. Les animaux (cinq dans chaque groupe) ont été sacrifiés 1/2, 10 et 24 h après l'injection. Les localisations de l'isotope sont les mêmes qu'avec la DL-méthionine. Les localisations dans les noyaux supraoptiques et paraventriculaires sont particulièrement intenses par rapport aux autres structures nerveuses marquées. Les résultats obtenus dans l'hypophyse après l'injection de cystéine sont différents de ceux obtenus à l'aide de méthionine. En effet, chez les animaux sacrifiés après une demi-heure, nous n'avons obtenu aucune localisation dans l'hypophyse. Nous avons dû attendre 10 h après l'injection pour constater un marquage très net de la post-hypophyse, le lobe antérieur et le lobe intermédiaire n'étant à ce moment pas marqués. Après 24 h, nous avons constaté un noircissement encore plus intense, toujours uniquement localisé dans le lobe postérieur.

Deux questions ont particulièrement retenu notre attention :

1° L'incorporation du radioisotope par les neurones hypothalamiques reflète-t-elle leur activité métabolique ? Afin de préciser ce point nous avons étudié un groupe de rats ayant reçu pendant un mois comme boisson de l'eau salée à 2 % et nous avons comparé l'incorporation du radioisotope chez ces animaux à celle d'animaux de même âge utilisés comme témoins. Il est en effet bien connu que la déshydratation entraîne des modifications importantes dans la morphologie des noyaux supraoptiques et dans l'aspect du neurosécrétat.

Nous ne disposons encore que d'un matériel autoradiographique concernant un groupe de cinq témoins et un groupe de cinq rats déshydratés, sacrifiés une demi-heure après l'injection de cystéine d'une activité de 25 μC par 1/10e de millilitre. Chez les animaux déshydratés, le captage dans les noyaux supraoptiques est nettement plus intense que chez les animaux témoins. L'aspect hypophysaire n'a pu être étudié, puisque une demi-heure après l'injection, aussi bien chez les témoins que chez les animaux déshydratés, nous n'avons pu noter de localisation.

2° Un deuxième problème était celui de l'agression imposée à ces animaux. En effet, en injectant l'isotope directement dans le liquide céphalorachidien, nous évitions la barrière hématoméningée mais il était fondamental de savoir si l'injection par la voie sous-arachnoïdienne ne constituait pas pour l'animal une agression qui perturbe la répartition du neurosécrétat. Afin de préciser ce point, nous avons injecté 10 animaux avec de la cystine transformée en cystéine par la même manipulation

Hypophyse.



Fig. 1. — Méthionine ^{35}S.
Hypophyse d'un animal sacrifié
une demi-heure après l'injection de *méthionine* ^{35}S en sous-durale.



Fig. 2. — Cystine ^{35}S.
Hypophyse d'un animal sacrifié
24 h après l'injection de *cystine* ^{35}S, sous-durale.

Noyaux supraoptiques.

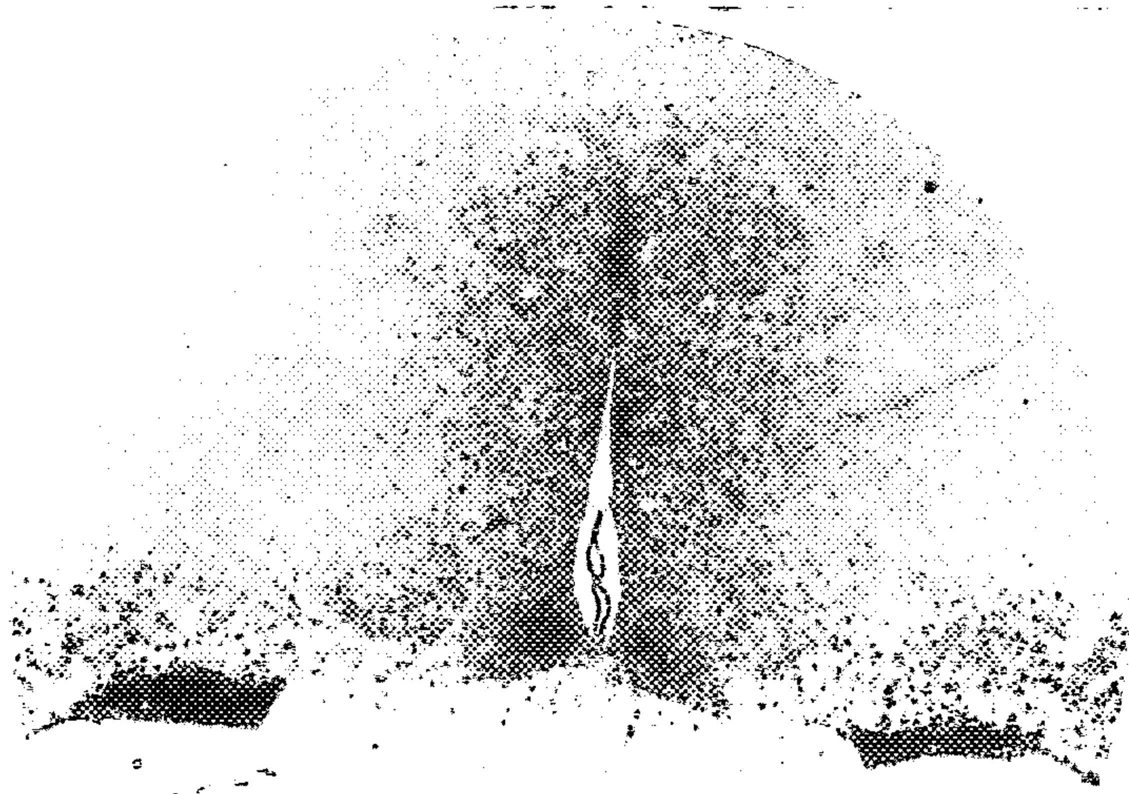


Fig. 3. — Méthionine ^{35}S.
(Injection sous-durale de 50 μC. Animal sacrifié après une demi-heure.)

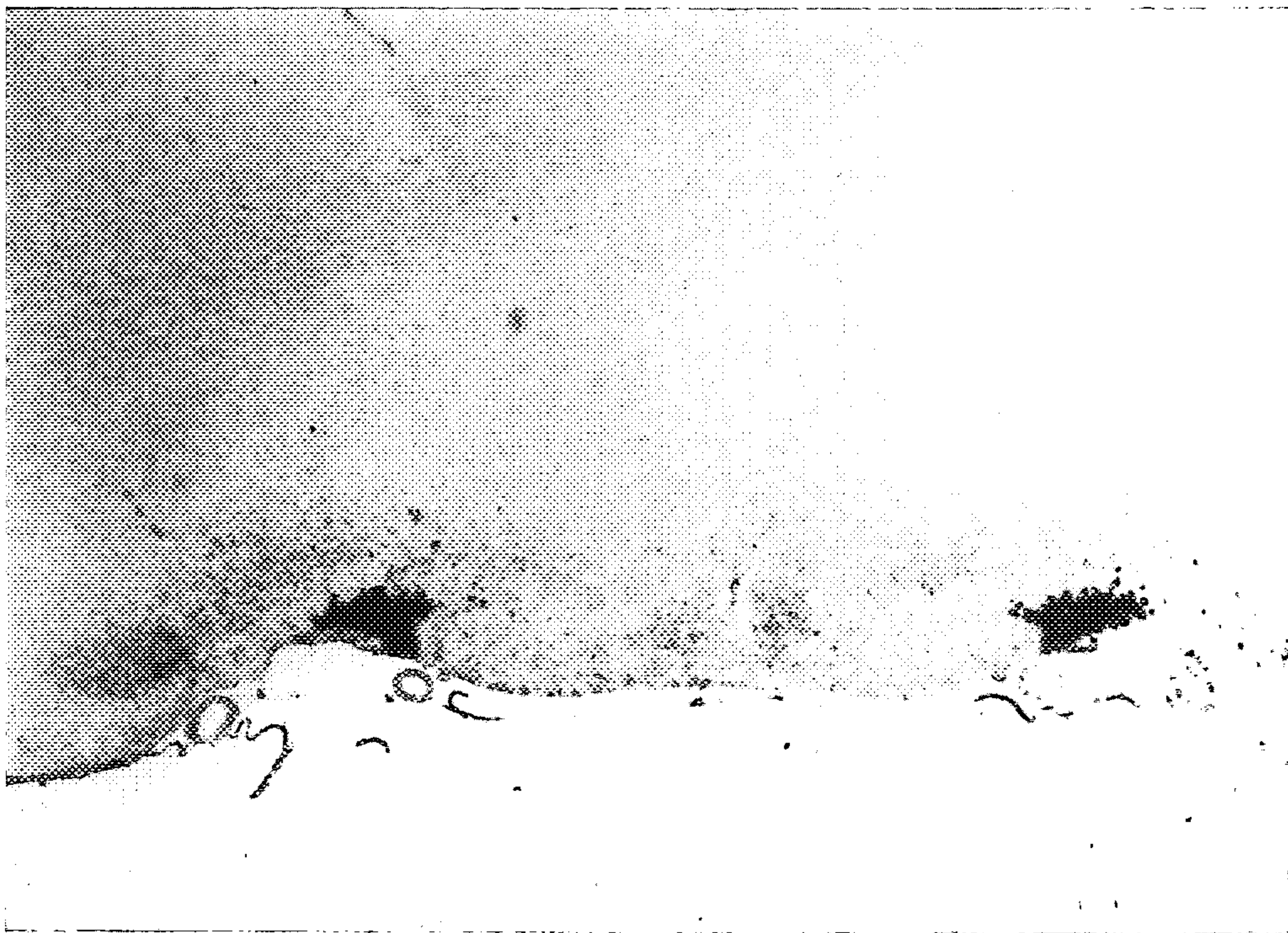


Fig. 4. — Cystine ^{35}S.
(Injection sous-durale de 25 μC. Animal sacrifié après une demi-heure.)

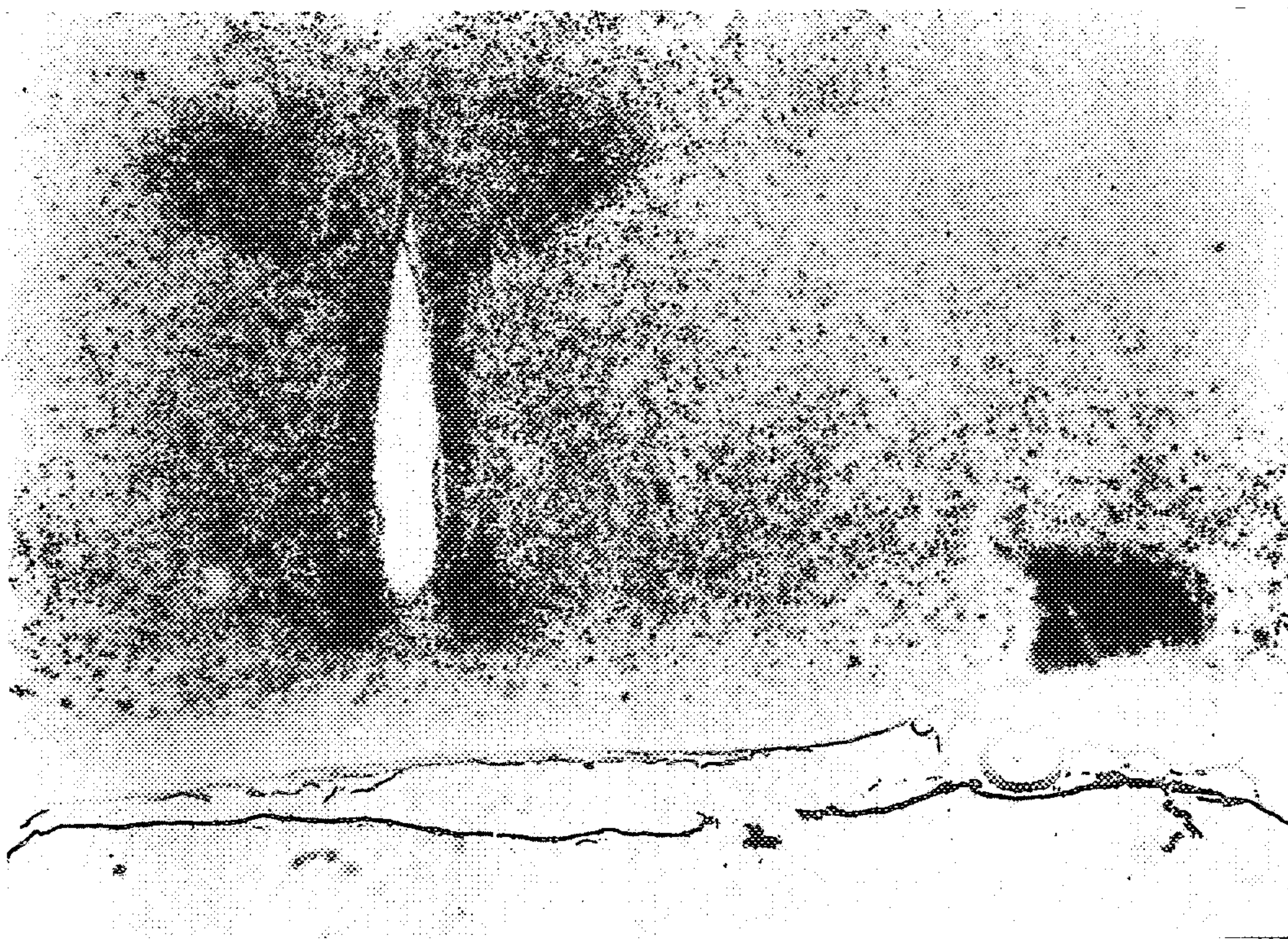


Fig. 5. — Méthionine ^{35}S.
(Injection sous-durale de 50 μC. Animal sacrifié après une demi-heure.)

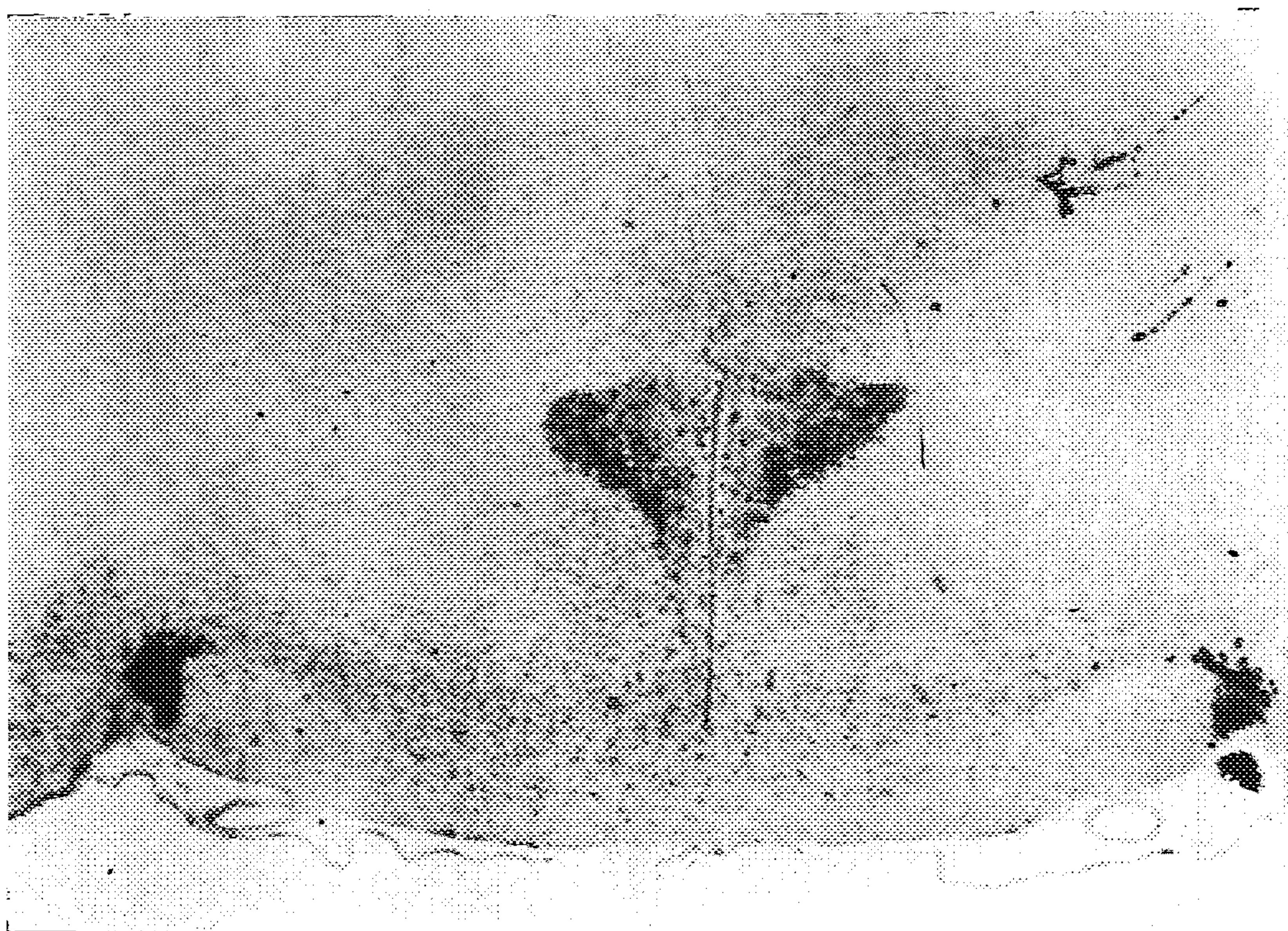


Fig. 6. — Cystine ^{35}S.
(Injection sous-durale de 25 μC. Animal sacrifié après une demi-heure.)

Cystine ^{35}S.
Animal témoin et animal déshydraté sacrifiés après une demi-heure.
Noyau supraoptique.

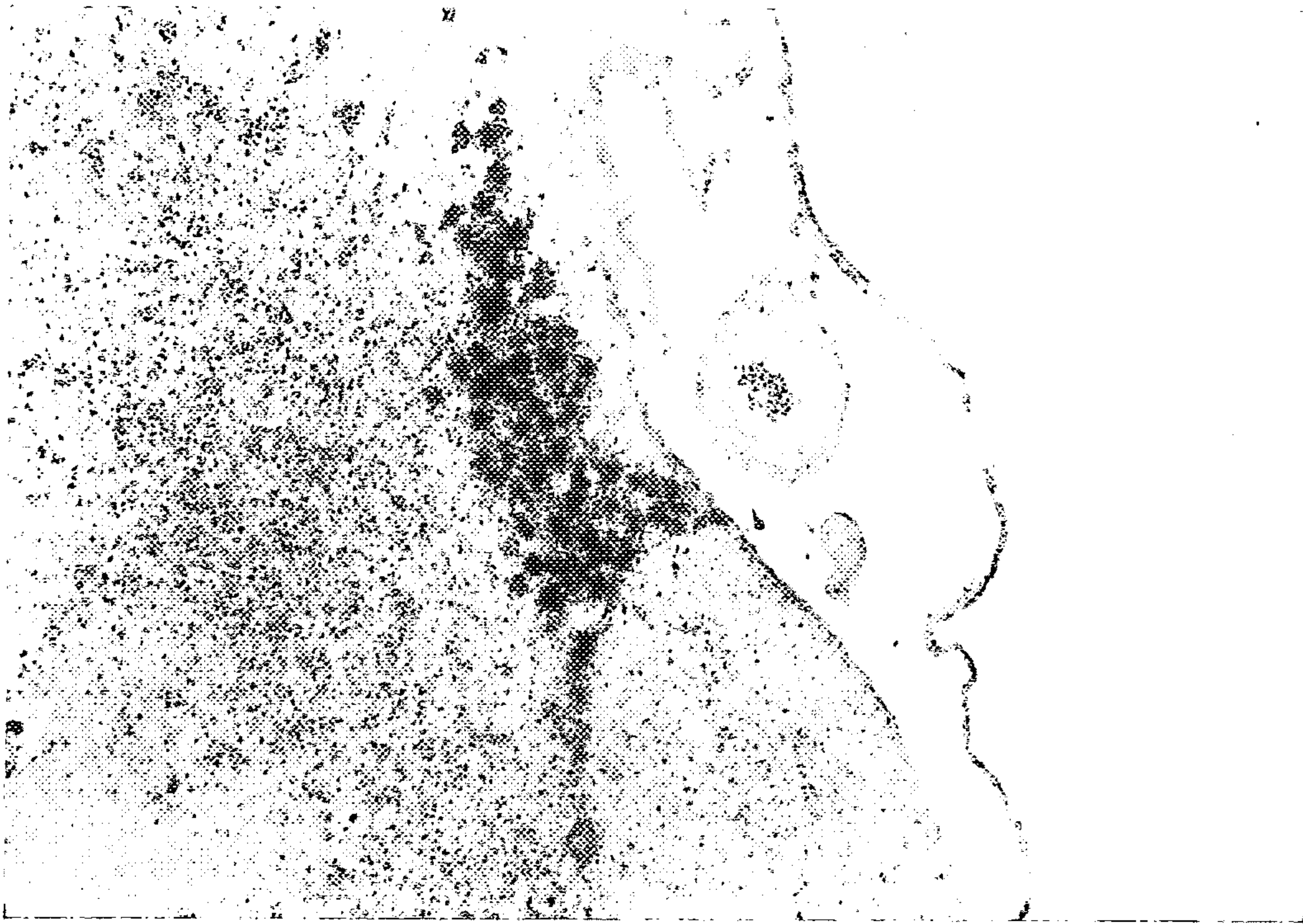


Fig. 7. — Animal témoin, sacrifié une demi-heure après injection sous-durale de 25 μC de cystine ^{35}S.

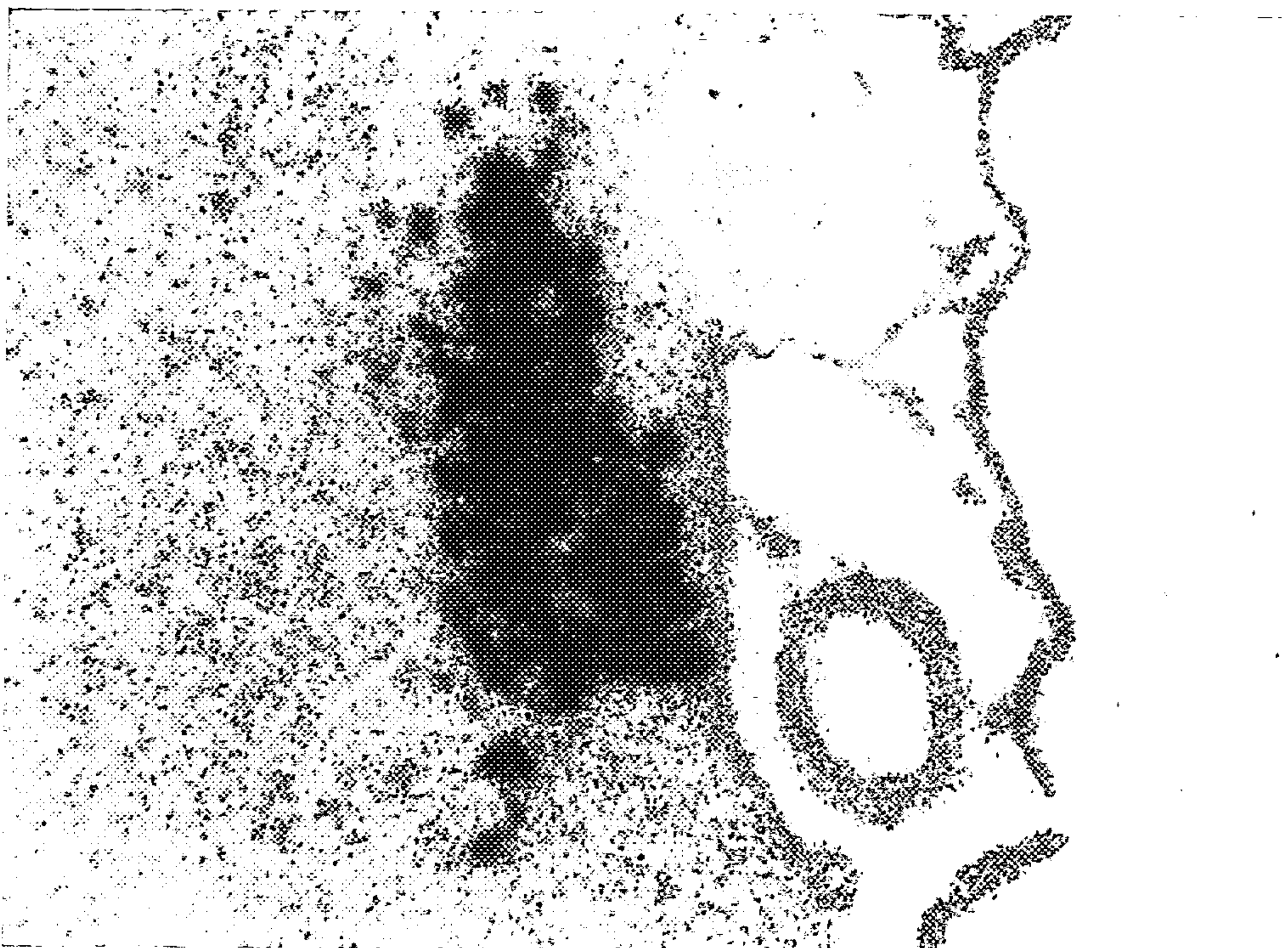


Fig. 8. — Animal déshydraté pendant trois semaines (eau de boisson salée à 2 %) sacrifié une demi-heure après injection sous-durale de 25 μC de cystine ^{35}S.

chimique que le produit marqué et par la même voie d'introduction. Cinq animaux ont été sacrifiés après une demi-heure, cinq après 24 h. Nous avons pu constater que sur 8 des 10 animaux, il n'y avait pas de modifications notables de la répartition ni de la quantité du neurosécrétat, coloré par la méthode de Gomori, au niveau des neurones supra-optiques, des neurones paraventriculaires, de la tige hypophysaire et de la post-hypophyse. Deux des animaux, l'un sacrifié après une demi-heure et l'autre après 24 h, montraient une vidange complète de la post-hypophyse en neurosécrétat, correspondant sans doute à l'agression subie par ces animaux.

En conclusion : en injectant par voie sous-durale à des rats, de la DL-méthionine et de la cystine marquées par le ^{35}S, nous avons constaté un captage rapide et intense de l'acide aminé au niveau des noyaux supra-optiques et paraventriculaires. Un captage moins intense mais net est apparu au niveau d'autres noyaux de l'hypothalamus, comme dans les noyaux suprachiasmatiques, ventromédians, arciformes, mammillaires latéraux. Chez le Rat, ces derniers noyaux ne présentent pas d'activité neurosécrétoire décelable par la coloration à l'hématoxyline de Gomori et les autoradiographies apportent donc un moyen d'exploration de leur activité métabolique.

Elles permettent aussi de suivre dans le temps une migration éventuelle de substances élaborées dans l'hypothalamus et qui chemineraient vers l'hypophyse. En effet, nous avons constaté en utilisant la cystine, une localisation très sélective dans la post-hypophyse, n'apparaissant qu'avec un temps de latence d'environ 10 h contrastant avec le marquage très rapide dans les noyaux supra-optiques et paraventriculaires.

Nous avons en outre pu noter une différence nette dans l'activité métabolique des noyaux supra-optiques chez des animaux déshydratés par rapport à des témoins de même âge.

Mme A. Ficq nous a initié à la technique des autoradiographies.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) Travail effectué avec l'aide d'un subside du Fonds National de la Recherche scientifique médicale.

(2) J. C. SLOPER, *IIe Internat. Symposium über Neurosekretion*, Springer, 1958, p. 20.

(3) En appliquant la méthode de transformation de cystine en cystéine proposée par Sloper, nous avons constaté une importante perte de radioactivité lors. du passage dans la colonne contenant la résine échangeuse d'ions. Nous avons donc appliqué une autre technique mise au point par le Professeur Chantrenne, J. C. SLOPER, D. J. ARNOTT et B. C. KING, *J. Endocrin.*, 20, 1960, p. 9.

(*Laboratoire d'Anatomie pathologique et Fondation Médicale Reine Élisabeth, 1, avenue J. Crocq, Bruxelles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action des implants uniques ou multiples d'hypothalamus total sur le déclenchement de la maturité ovarienne chez la Ratte normale.* Note (*) de MM. **Vincent Donnet**, **Jacques-Michel Chevalier**, **Jean-Claude Duflot** et Mlle **Andrée Pruneyre**, présentée par M. Léon Binet.

Nous avons rapporté, dans une Note précédente (1), les résultats de nos premières recherches concernant les effets des implants *uniques* d'hypothalamus chez la Ratte. Leur activité se borne à une ouverture vaginale plus ou moins précoce, mais cette manifestation extérieure de la « puberté » n'est nullement contemporaine de la maturité ovarienne.

Nous précisons dans cette Communication les circonstances dans lesquelles cette maturité est susceptible d'être induite.

Mode opératoire. — Les hypothalamus sont prélevés chez des rattes adultes après décapitation et la technique des implants a été antérieurement détaillée (1).

Résultats. — Divers processus opératoires sont à l'origine de différents résultats.

1° *Implants uniques.* — Nous ne reviendrons pas ici sur la date d'ouverture vaginale, soulignons simplement que la maturité ovarienne survient, dans ces cas, à une période contemporaine de celle des témoins (2).

2° *Implants isolés quotidiens.* — Les recherches ont porté sur deux groupes d'animaux.

A. *Transplants répétés 5 jours consécutifs* (64 *animaux*). — L'ouverture du vagin s'est effectuée entre 18 et 48 h, et les réponses cytologiques vaginales objectivées par les frottis peuvent être réparties en quatre catégories.

a. 20 % environ des animaux ont présenté des signes de diœstrus pendant 10 à 12 jours, tandis que des frottis de type hypotrophique apparaissaient ultérieurement;

b. dans 3 % des cas, le diœstrus fait place, au bout du 5e implant, à un ensemble de manifestations cellulaires, rappelant les phases typiques du cycle œstral. Mais ce phénomène est transitoire et n'excède pas 5 à 6 jours;

c. des cellules kératinisées typiques, à l'exclusion d'autres cellules vaginales, ont apparu dès l'ouverture vaginale dans 60 % des cas; cette réaction de type œstral s'est effacée, elle aussi, 4 jours environ après la cessation des implants;

d. enfin 17 % de rattes ont présenté, au même instant, dans leurs frottis vaginaux, toutes les cellules caractéristiques d'un cycle ovarien complet.

Toutefois leur présence simultanée, allant à l'encontre de l'ordre chronologique classique, témoigne d'une réaction de type ovarien anormale. Celle-ci, d'ailleurs, s'efface encore en quelques jours.

B. *Transplants répétés* 12 *jours consécutifs.* — Cette expérimentation, pratiquée sur trois animaux seulement eu égard au nombre important de femelles adultes à sacrifier, a fourni les résultats suivants.

Ouverture vaginale entre 24 et 36 h et frottis hypotrophiques pendant 2 à 3 jours. A ce moment survient une réaction cellulaire vaginale de type ovarien comparable à celle du lot précédent, et comme cette dernière, transitoire.

Signalons que la tolérance aux transplants a été, dans ces cas, moins parfaite. Dès le 7e implant, la résorption fut très incomplète, et vers le 12e ou le 15e jour des zones de nécrose apparurent qui aboutirent à l'élimination, sans suppuration, des derniers implants.

3° *Implants multiples simultanés.* — L'expérimentation a porté sur 20 animaux dont certains ont reçu au même instant, deux ou trois implants.

Seules les rattes ayant reçu cinq implants présentèrent une réaction vaginale analogue à la précédente, les autres montrèrent des frottis de diœstrus avec de rares cellules kératinisées.

COMMENTAIRES. — 1° Il résulte de ces faits que les implants d'hypothalamus sont susceptibles, dans certaines circonstances, d'induire chez les rattes impubères, à une période encore très éloignée de la maturité sexuelle vraie, une réaction vaginale de *type ovarien.* Nous reviendrons ultérieurement sur le déterminisme de celle-ci, toutefois, ces résultats mettent une fois encore l'accent sur l'intervention d'un mécanisme humoral d'origine hypothalamique.

2° Le comportement immédiat et lointain des rattes impubères est un peu différent suivant le mode d'administration des transplants. C'est ainsi que les implants isolés ne modifient en rien la date d'installation de la maturité ovarienne. Par contre, les transplants quotidiens répétés, peuvent entraîner dans 15 % des cas environ une maturité sexuelle précoce, apparaissant autour du 65e jour.

Enfin, c'est aux environs du 58e jour que celle-ci se manifeste après administration des implants quintuples.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2590.

(2) Les rattes utilisées au cours de cette expérimentation sont issues de souche Whistar. L'ouverture vaginale *spontanée* se fait, en moyenne, entre 45 et 55 jours, et leur maturité sexuelle *vraie*, entre 80 et 90 jours.

BIOLOGIE. — *Sur la présence de corps osmiophiles dans les fibres de Remak intraganglionnaires dans un ganglion stellaire chez le Chat.* Note de MM. Raymond Seite, Gérard Cotte et Mme Nicole Cotte, présentée par M. Robert Courrier.

Mise en évidence au microscope électronique de corps osmiophiles, paraissant correspondre à des images décrites antérieurement en Microscopie optique, dans des fibres amyéliniques d'un ganglion stellaire chez le Chat.

Dans une série de publications antérieures l'un de nous, sous la direction de D. Picard, a décrit des phénomènes d'élaboration nucléaire dans les cellules ganglionnaires végétatives chez les Mammifères (1), (2).

En Microscopie optique ces phénomènes se traduisent par la présence de gouttelettes, de boules ou d'amas mûriformes dans le nucléoplasme, le cytoplasme et les prolongements cellulaires, c'est-à-dire, dans le cas particulier, dans des portions souvent dilatées de fibres amyéliniques intra et extra-ganglionnaires. L'histochimie a montré qu'il s'agit, dans tous les cas, de complexes lipo-protéiques contenant des ribonucléotides, des protéines soufrées et une fraction polysaccharidique.

Deux remarques nous paraissent nécessaires :

1° des phénomènes fondamentalement identiques ont été retrouvés dans la moelle, les ganglions rachidiens et le cervelet chez les Mammifères (3), (4), (5) et dans l'encéphale des Poissons Téléostéens (6);

2° chez les Mammifères, leur mise en évidence est étroitement liée aux conditions de fixation (7), (8).

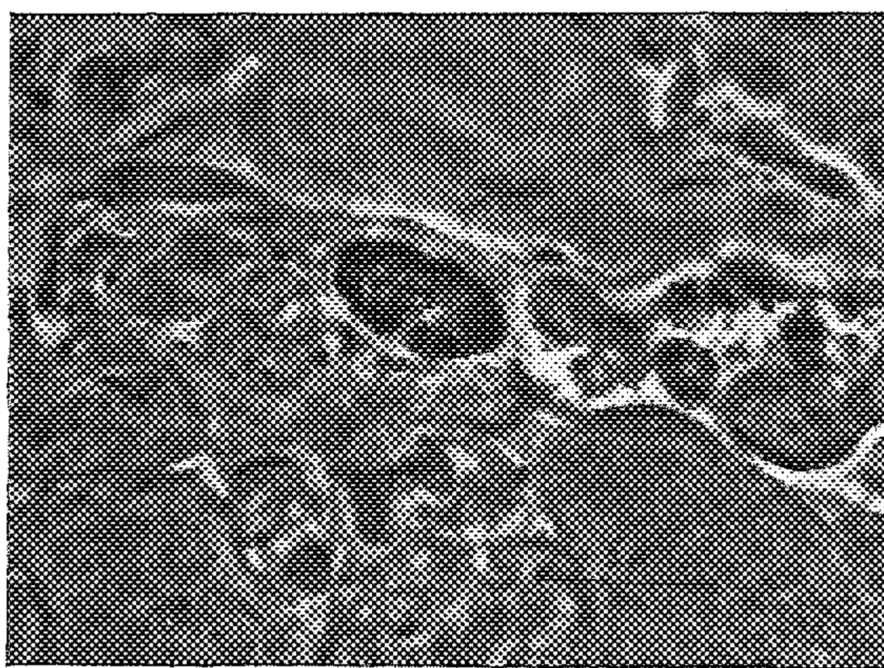


Fig. 1. — Ganglion stellaire de Chat, fixé à l'acide osmique et inclus au méthacrylate. Examen au microscope à contraste de phase. Volumineuse formation ovoïde, très dense, située dans une portion dilatée d'une fibre amyélinique intra-ganglionnaire.

Le problème se posait de savoir si les images traduisant à l'échelle optique ces phénomènes d'élaboration avaient une correspondance ultra-structurale. Dans ce but nous avons effectué des observations préliminaires

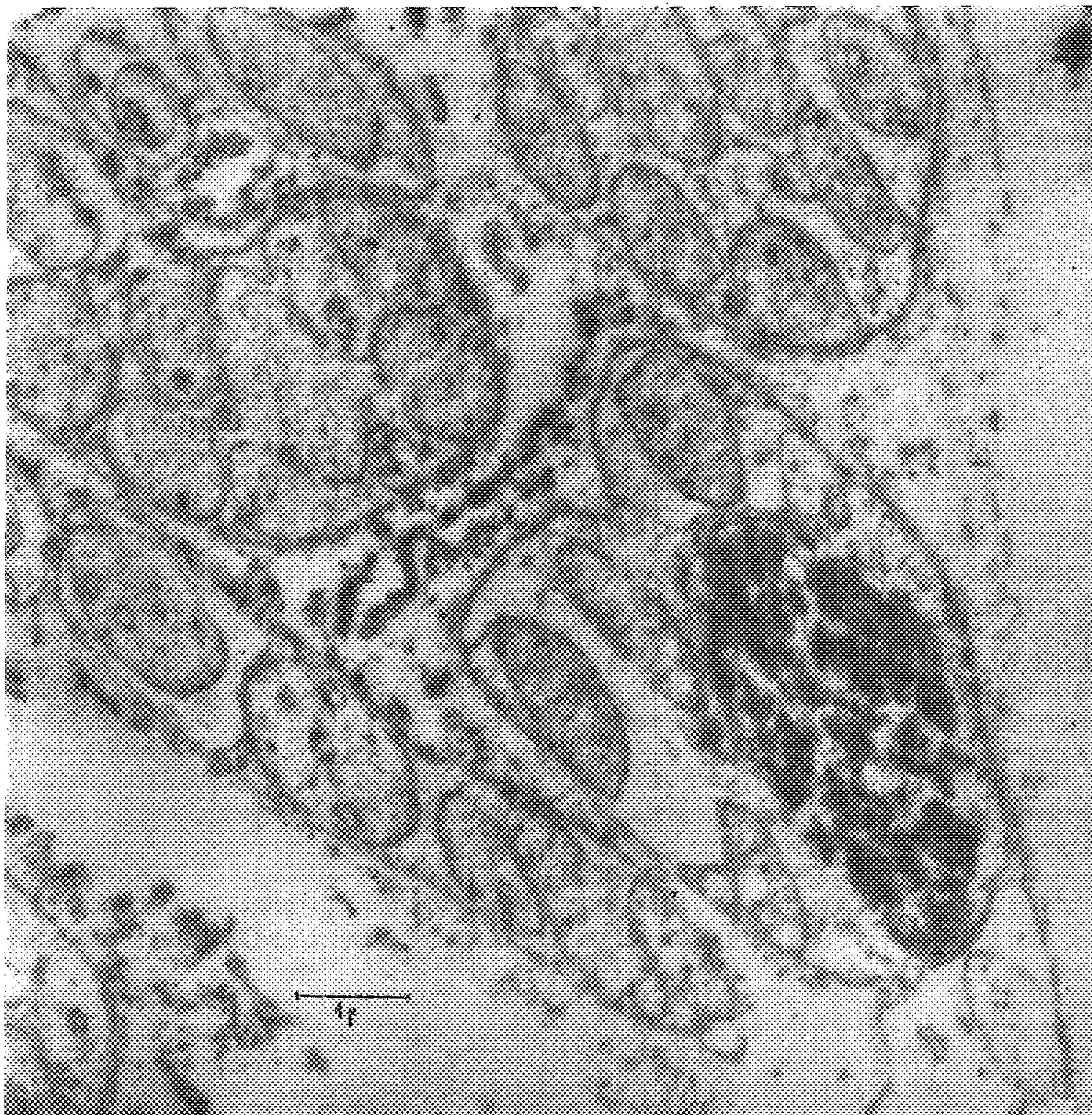


Fig. 2. — Coupe ultra-fine du même bloc. La formation ovoïde osmiophile est formée de mottes irrégulières juxtaposées, situées à l'intérieur d'un neurite dans une fibre de Remak.

sur un ganglion stellaire de Chat, après fixation à l'acide osmique et inclusion au méthacrylate.

Les coupes semi-fines, examinées en contraste de phase, montrent la présence de boules ou d'amas très denses (par ailleurs fuchsinophiles), situés dans des portions généralement dilatées de fibres amyéliniques intra-ganglionnaires (*fig.* 1).

Au microscope électronique, l'architecture classique du ganglion se retrouve : entre les péricaryones des cellules nerveuses, ainsi que dans la zone périphérique du ganglion, cheminent des fibres amyéliniques dont le diamètre va de 0,6 à 2 μ. Ces fibres sont enveloppées par le cytoplasme des cellules de Schwann comme l'avait montré Taxi ([9]) chez le Rat, sous forme parfois d'un voile très mince d'environ 30 mμ (*fig.* 2).

Dans certaines fibres, dont le diamètre est très augmenté (jusqu'à 4 ou 5 μ) on remarque un amas de corps denses, très osmiophiles, formant dans la fibre un groupement de mottes, séparées par des espaces plus clairs dont la densité électronique est semblable à celle des neurites voisins. Ces formations sont bien situées dans des fibres nerveuses, dont on peut suivre facilement la membrane limitante; il est également possible de distinguer à leur niveau une enveloppe schwannienne, souvent amincie mais toujours distincte et facile à déterminer. Le repérage topographique de ces amas osmiophiles sur des coupes semi-fines alternant avec les coupes ultra-fines permet de les identifier aux boules qu'on a vues au microscope optique.

Examinées à haute résolution, ces corpuscules denses ne présentent pas de structure systématisée. Ils sont parfois disposés en travées grossièrement parallèles, parfois en petites mottes polygonales, dépourvues toujours de tout constituant lamellaire. Leur aspect amorphe, plus ou moins pommelé, de forte densité électronique, rappelle celui de certains constituants cellulaires lipoprotéiques. Dans le cadre limité où nos observations se situent, nous n'avons observé qu'une seule image de ce genre dans un péricaryone, en périphérie du corps cellulaire. La signification de ces formations ne peut encore être précisée. Mais la concordance entre les images ultrastructurales observées et la présence de corps analogues démontrée en microscopie optique milite en faveur de la réalité de ces dernières, malgré les conditions particulières de leur mise en évidence.

([1]) R. Seite, D. Picard et G. Chambost, *Acta Anat.*, 22, 1954, p. 383.
([2]) R. Seite, *Arch. Anat. micr.*, 44, 1955, p. 89.
([3]) R. Seite et G. Chambost, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1222.
([4]) R. Seite et G. Chambost, *Z. Zellforsch.*, 47, 1958, p. 498.
([5]) R. Seite, *Arch. Anat. micr.*, 45, 1956, p. 262.
([6]) A. Stahl, *Acta Anat.*, (suppl. 28 = 2 ad. vol. 31, 1957.)
([7]) R. Seite, *Ier Congr. Intern. Histoch. Cytoch.*, Paris, 1960 (sous presse).
([8]) R. Seite et S. Durand, *Soc. Biol.*, janvier 1961 (sous presse).
([9]) J. Taxi, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2796.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Marseille.*

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Survie et pouvoir fécondant des spermatozoïdes dans le testicule d'Amphibien conservé* in vitro *à basse température.* Note (*) de M. **Jean Rostand**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

J'ai signalé, dans une Note précédente [1], que les spermatozoïdes d'Amphibiens Anoures peuvent garder leur aptitude à la mobilité pendant 50 jours dans le testicule isolé et maintenu en milieu convenable à une température voisine de 0°C. Dans de nouvelles expériences, j'ai constaté des survies dépassant 60 jours (67 jours pour *Rana esculenta*, 64 jours pour *Rana temporaria*, 62 jours pour *Bufo bufo*).

Les conditions les plus favorables m'ont paru être celles qu'assure un milieu composé de la façon suivante : 1/2 de sérum de l'espèce, 1/2 d'une solution de chlorure de sodium à 4 °/₀₀ et de chlorhydrate de tétracycline à 1 °/₀₀. Il suffit de renouveler ce milieu tous les quatre jours.

Les résultats sont tout à fait comparables quand on substitue au sérum l'humeur vitrée de l'animal. On ne relève pas de différences significatives dans les temps de survie lorsque le sérum (ou l'humeur vitrée) provient d'une espèce ou même d'un genre étrangers (sérum de *Rana temporaria*, de *Bufo bufo*, de *Bufo calamita*, pour le testicule de *Rana esculenta*; sérum de *Rana esculenta*, de *Bufo bufo*, de *Bufo calamita*, pour le testicule de *Rana temporaria*; humeur vitrée de *Rana temporaria* pour le testicule de *Bufo bufo*, humeur vitrée de *Bufo bufo* pour le testicule de *Rana temporaria*).

La survie intra-testiculaire des spermatozoïdes est d'une vingtaine de jours dans le sérum de cheval, dans le lait; elle n'est que de quelques jours dans le jus d'ovaires de l'espèce.

Des inséminations ont été réalisées à partir des testicules conservés dans le sérum de l'espèce. Tant que le délai de conservation n'excède pas un mois, la fécondation est généralement normale, et donne naissance à des larves que rien ne distingue des larves témoins. Passé ce délai, les résultats deviennent inconstants; certaines fécondations, obtenues à partir de testicules conservés durant 40 jours, ont produit des larves en grand nombre, mais dont la mortalité précoce fut élevée. On n'a pas obtenu, jusqu'ici, de fécondations en usant de spermatozoïdes plus longuement conservés.

Aucune différence ne s'est manifestée, pour ce qui est du pouvoir fécondant et de la qualité des larves produites, entre les testicules conservés dans le sérum de l'espèce et les testicules conservés dans des sérums d'espèces ou de genres étrangers.

D'autres essais ont porté sur la conservation du testicule, non plus dans le sérum ou l'humeur vitrée, mais dans l'huile de paraffine, et toujours à une température proche de 0°C.

Dans ces conditions, la survie des éléments séminaux (attestée par leur mobilité dès qu'on les met au contact de l'eau ordinaire) peut atteindre jusqu'à 48 jours pour *Rana esculenta*, 39 jours pour *Rana temporaria*. Les délais maximaux de survie sont nettement moindres pour *Bufo bufo* (27 jours), *Bufo calamita* (20 jours), *Pelobates cultripes* (19 jours), *Hyla arborea* (14 jours).

Chez *Rana temporaria*, des fécondations, généralement normales, ont été obtenues à partir de testicules conservés durant 20 jours dans l'huile de paraffine; quelquefois, on observe de nombreuses polyspermies, et une mortalité précoce chez les larves. Il ne semble pas que le pouvoir fécondant puisse résister à une conservation plus prolongée.

Quand le testicule est placé dans l'huile d'olive, le délai de survie des spermatozoïdes ne dépasse pas 25 jours; il n'est que de 12 jours dans l'huile d'arachide, de 4 jours dans l'huile d'amande douce.

Des expériences sont présentement en cours sur la survie des spermatozoïdes de Poissons, de Mollusques, d'Insectes, dans les testicules ou les spermathèques maintenus à basse température sous huile de paraffine.

(*) Séance du 24 mai 1961.
([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 463.

(29, *rue Pradier, Ville-d'Avray, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et identification du méthylène-24 cholestérol, à partir des larves de reines d'abeilles, et de la gelée royale.* Note (*) de M. **Michel Barbier** et Mlle **Daria Bogdanovsky**, présentée par M. Georges Champetier.

Le méthylène-24 cholestérol, précédemment isolé du pollen, et des abeilles, est présent dans les larves de reines d'abeilles, ainsi que dans la gelée royale.

L'ergostadiène-5, 24 (28) ol-3 β (méthylène-24 cholestérol) a été isolé des abeilles ouvrières, ainsi que des reines d'abeilles (*Apis mellifica* L.) ([1]). Ce stérol provient de la nourriture des abeilles; il constitue, en effet, le stérol principal du pollen ([2]).

On sait que les insectes ne peuvent vivre en absence de stérols, qu'ils ne peuvent par ailleurs synthétiser ([3]). Or, les larves de reines d'abeilles sont nourries uniquement de gelée royale ([4]), et la présence de stérols ne paraît pas y avoir été signalée. On pouvait donc se demander si les larves de reines d'abeilles ne se développaient pas en absence de stérols, constituant ainsi un cas particulier.

Par le présent travail, nous prouvons que les larves de reines ne se développent pas en absence de stérols; nous avons, en effet, isolé et identifié le méthylène-24 cholestérol, à partir des lipides de ces larves, d'une part, à partir de la gelée royale, d'autre part. Les larves de reines contiennent environ 0,25 % de stérols et la gelée royale 0,30 %.

Ces résultats rendaient nécessaire la vérification de l'absence de pollen dans la nourriture des larves de reines, et plus particulièrement dans la gelée royale. M. R. Chauvin (Station de Recherches apicoles, Bures-sur-Yvette) a bien voulu se charger de cette vérification. L'examen au microscope, de coupes d'intestins de larves de reines ainsi que de divers échantillons de gelée royale, révèle dans les deux cas l'absence de pollen.

Isolement du méthylène-24 cholestérol à partir des larves de reines. — 110 g de graisses, provenant de l'extraction par l'éther, d'un broyat desséché à l'étuve de 1 kg de larves de reines d'abeilles, ont été mis à notre disposition par M. R. Chauvin. La fraction insaponifiable a été chromatographiée sur colonne d'acide silicique Mallinckrodt, suivant les conditions précédemment décrites ([2]). La fraction éluée par le mélange benzène-éther (95 : 5) donne seule une réaction de Liebermann fortement positive (coloration bleu-vert). Après deux cristallisations dans le méthanol, on obtient avec un rendement de 25 % des plaques incolores, F 141-144°; $[\alpha]_D^{20}$ — 39 ± 2° dans le chloroforme. Le point de fusion de mélange avec un méthylène-24 cholestérol authentique ne présente pas de dépression. Les spectres infrarouges des deux produits sont identiques et les bandes caractéristiques du groupe méthylénique à 6,1 et à 11,3 μ y sont visibles avec des intensités comparables. Nous avons préparé un acétate par action de l'anhydride acétique dans la pyridine; cristallisé dans le méthanol, cet acétate fond à 131-135°; le point de fusion de mélange avec un acétate de méthylène-24 cholestérol authentique ne présente pas de dépression.

Isolement du méthylène-24 cholestérol à partir de la gelée royale. — 10 g de gelée royale, correspondant à environ 3 g de matière sèche ont été extraits par le mélange éther-chloroforme (3 : 1). L'extrait obtenu a été directement chromatographié sur colonne d'acide silicique Mallinckrodt. Le mélange benzène-éther (95 : 5) élue 9 mg d'une fraction qui présente une réaction de Liebermann fortement positive (coloration bleu-vert). Par cristallisation dans le méthanol, on obtient 3 mg de plaques incolores, F 138-141°. Le point de fusion de mélange avec un stérol authentique, ne présente pas de dépression. Le spectre infrarouge possède à 6,1 et à 11,3 μ les bandes caractéristiques du groupe méthylène; il est par ailleurs identique à celui du méthylène-24 cholestérol authentique.

Il est donc certain que des stérols sont fournis aux larves de reines d'abeilles par les abeilles ouvrières, par l'intermédiaire de la gelée royale.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) M. Barbier, T. Reichstein, O. Schindler et E. Lederer, *Nature*, 184, 1959, p. 732; M. Barbier et O. Schindler, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1998.
(2) M. Barbier, M. F. Hügel et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 91.
(3) A. J. Clark et K. Bloch, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2578; 2589.
(4) W. v. Rhein, *Arch. Entw. Mech. Org.*, 129, 1933, p. 601.

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mesure des volumes intérieurs par compression d'un gaz. Cas d'un appareil de Warburg enregistreur.* Note (*) de M. **Jean-Louis Seris**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans le cas d'un appareil de Warburg enregistreur, la partie située à l'extérieur du bain thermostatique impose le calcul d'un terme correctif à l'expression classique. La conduite et la disposition des calculs sont décrites.

Cette Note concerne la méthode adoptée pour l'étalonnage du volume intérieur des boîtes de mesure d'un appareil de Warburg enregistreur. L'ensemble en cours de fonctionnement est représenté sur le schéma I. La boîte de mesure (C) transforme les variations de pression en impulsions électroniques; celles-ci sont amplifiées et enregistrées [1]. On se propose de mesurer le volume intérieur, X, d'un ensemble : manomètre (A)-fiole (B)-boîte de mesure (C) (schéma II). Les volumes respectifs de la fiole (V_f) et du manomètre (V_m) sont connus; le but est de déterminer le volume intérieur de la boîte de mesure et du tube de polyvinyle (D) qui lui est attaché, soit V_b le volume cherché.

La loi de Mariotte appliquée à un système clos dont les différentes parties sont soumises à des températures $T_1, T_2, \ldots, T_i$, s'écrit [2] :

$$P\left(\frac{V_1}{T_1}+\frac{V_2}{T_2}+\ldots+\frac{V_i}{T_i}\right)=\text{Cte}. \quad (1)$$

En appelant V le volume de la partie immergée dans le bain (température T) et v le volume situé hors du bain et soumis à la température de la salle (T_i), il vient

$$P\left(\frac{V}{T}+\frac{v}{T_i}\right)=\text{Cte}. \quad (2)$$

La technique expérimentale est celle décrite par Damjanovic et Walen [2]. On réalise le montage représenté sur le schéma II, comportant un manomètre standard à liquide de Brodie. Le fluide manométrique est amené au bas de l'échelle et les deux colonnes sont stabilisées à une graduation *a*. On ferme le robinet du manomètre. On amène le liquide dans la branche de droite jusqu'à la graduation 150. On diminue ainsi le volume offert aux gaz d'une quantité ε, il en résulte une surpression h du liquide dans la branche de gauche du manomètre. En incorporant dans l'équation (2) l'état initial et l'état final (avant et après compression), on obtient la relation

$$P\left(\frac{V}{T}+\frac{v+\varepsilon}{T_1}\right)=(P+h_1)\left(\frac{V}{T}+\frac{v}{T_1}\right). \quad (3)$$

On effectue alors une nouvelle mesure en plaçant dans la fiole un volume de mercure : x, exactement connu par pesée. On respecte les graduations

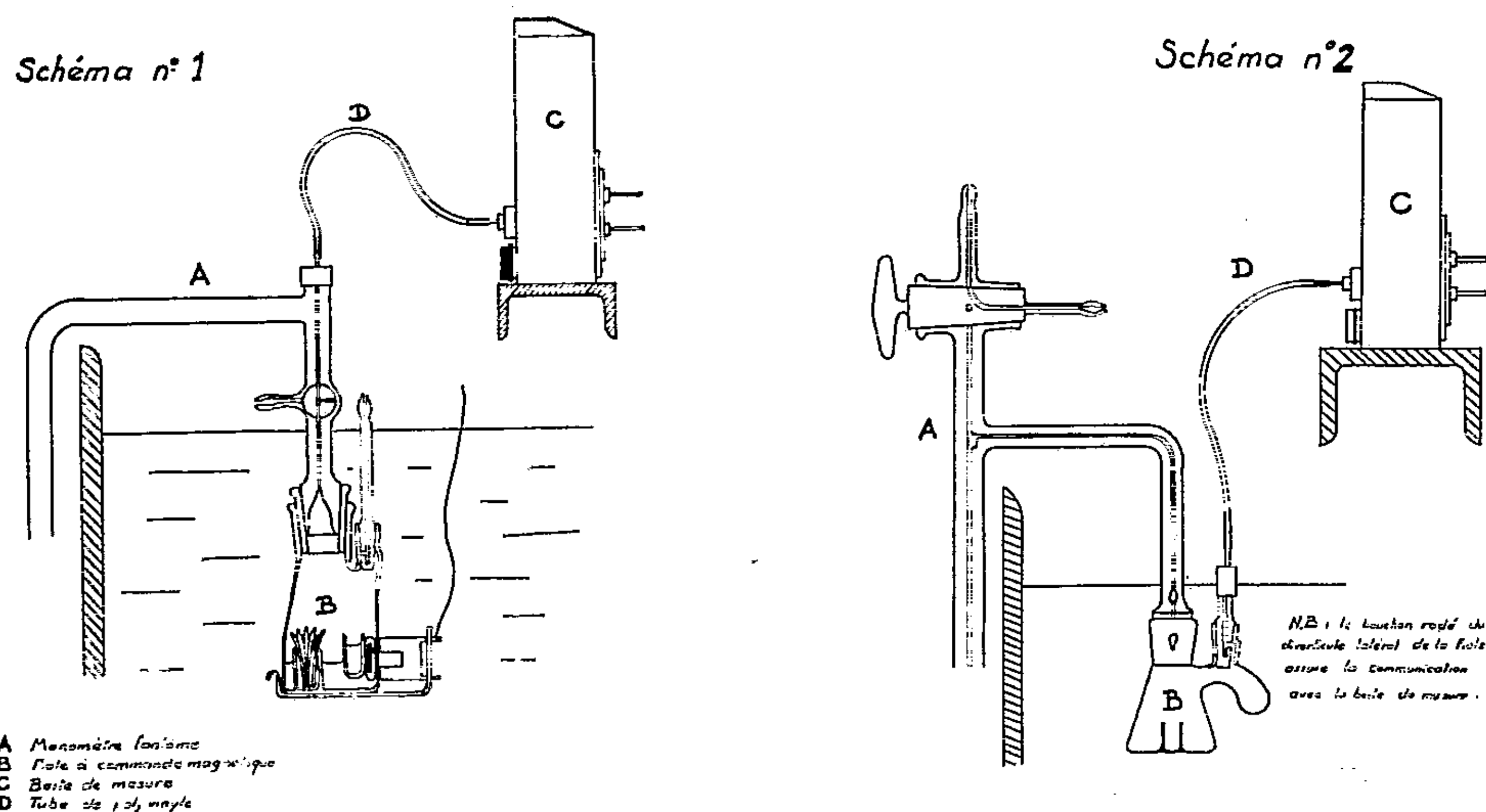
de départ et de lecture et l'on obtient une nouvelle valeur de la surpression qui permet d'écrire une seconde relation

(4) $$\mathrm{P}\left(\frac{\mathrm{V}-x)}{\mathrm{T}}+\frac{\varphi+\varepsilon}{\mathrm{T}_2}\right)=(\mathrm{P}+h_2)\left(\frac{\mathrm{V}-x}{\mathrm{T}}+\frac{\varphi}{\mathrm{T}_2}\right).$$

La simplification des équations (3) et (4) conduit au système

$$\frac{\mathrm{T}}{a_1}\varepsilon=\mathrm{X}+\varphi\frac{\Delta\mathrm{T}_1}{\mathrm{T}_1},$$
$$\frac{\mathrm{T}}{a_2}\varepsilon=\mathrm{X}-x+\varphi\frac{\Delta\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}_2},$$

dans lequel : $a_i=\mathrm{P}_i/h_i\mathrm{T}_i$ et $\Delta\mathrm{T}_i=\mathrm{T}-\mathrm{T}_i$.



En éliminant ε dans ce système de deux équations, on obtient l'expression du volume total, X,

(5) $$\mathrm{X}=\frac{a_1}{a_1-a_2}x+\varphi\frac{\Delta\mathrm{T}_1}{\mathrm{T}_1}\frac{a_2}{a_1-a_2}-\varphi\frac{\Delta\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}_2}\frac{a_1}{a_1-a_2},$$

on pose

$$\mathrm{X}'=\frac{a_1}{a_1-a_2}x,\quad \text{valeur approchée de X};$$
$$\mathrm{Y}=\varphi\frac{\Delta\mathrm{T}_1}{\mathrm{T}_1}\frac{a_2}{a_1-a_2}-\varphi\frac{\Delta\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}_2}\frac{a_1}{a_1-a_2},\quad \text{terme correctif,}$$

avec

(6) $$\mathrm{X}=\mathrm{X}'+\mathrm{Y}.$$

Or, le volume total, X, est égal à la somme des volumes qui le composent :

(7) $$\mathrm{X}=\mathrm{V}_m+\mathrm{V}_f+\mathrm{V}_b.$$

Les termes V_m et V_f sont connus, la véritable inconnue est V_b. Des équations (6) et (7), on tire

$$(8) \qquad V_b = X' - (V_m + V_f) + Y; \qquad \text{d'où} \qquad V_b = V'_b + Y,$$

avec V'_b, valeur approchée de V_b :

$$V'_b = \frac{a_1}{a_1 - a_2} x - (V_m + V_f).$$

Dans le cas d'un manomètre standard, Damjanovic et Walen considèrent le terme correctif Y comme négligeable (φ faible devant V). Dans le cas du Warburg enregistreur φ représente 20 à 30 % du volume total et le calcul du terme correctif est justifié. Pour simplifier les calculs et réduire les mesures, dans l'expression de Y on identifie φ à V_b, négligeant ainsi le volume du capillaire manométrique situé hors du bain. Cette approximation introduit une erreur comprise entre 0,1 et 0,3 % sur la valeur définitive de V_b. L'expression de V_b devient alors

$$V_b = V'_b + V_b \frac{\Delta T_1}{T_1} \frac{a_2}{a_1 - a_2} - V_b \frac{\Delta T_2}{T_2} \frac{a_1}{a_1 - a_2},$$

d'où

$$V_b = V'_b \frac{a_1 - a_2}{a_1 \dfrac{T}{T_2} - a_2 \dfrac{T}{T_1}}.$$

Remarques 1. — Pour les calculs, on doit exprimer les valeurs de la pression atmosphérique en millimètres de liquide de Brodie.

2. Le calcul de V'_b, valeur approchée de V_b est reproduit sur un exemple dans le tableau I. (T = 298°K.)

TABLEAU I.

Boîte de mesure n°.	h_1.	P_1.	T_1.	a_1	h_2.	P_2.	T_2.	a_2.	$a_1 - a_2$.	X'.	V'_b.
1...	68	9940	294°5	0,4963	98	9777	294°5	0,3425	0,1538	20,276	5,608

Le calcul de la valeur définitive de V_b est donné dans le tableau II.

TABLEAU II.

Boîte de mesure n°.	$a_1 - a_2$.	$a_1 \frac{T}{T_2}$.	$a_2 \frac{T}{T_1}$.	$a_1 \frac{T}{T_2} - a_2 \frac{T}{T_1}$.	V'_b.	V_b.
1.......	0,1538	0,5021	0,3465	0,1556	5,61	5,54

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) Appareil de Warburg enregistreur des Établissements Braun, Melsungen.

(2) Z. M. DAMJANOVIC et R. J. WALEN, *Biochimica et Biophysica Acta*, 15, 1954, p. 586.

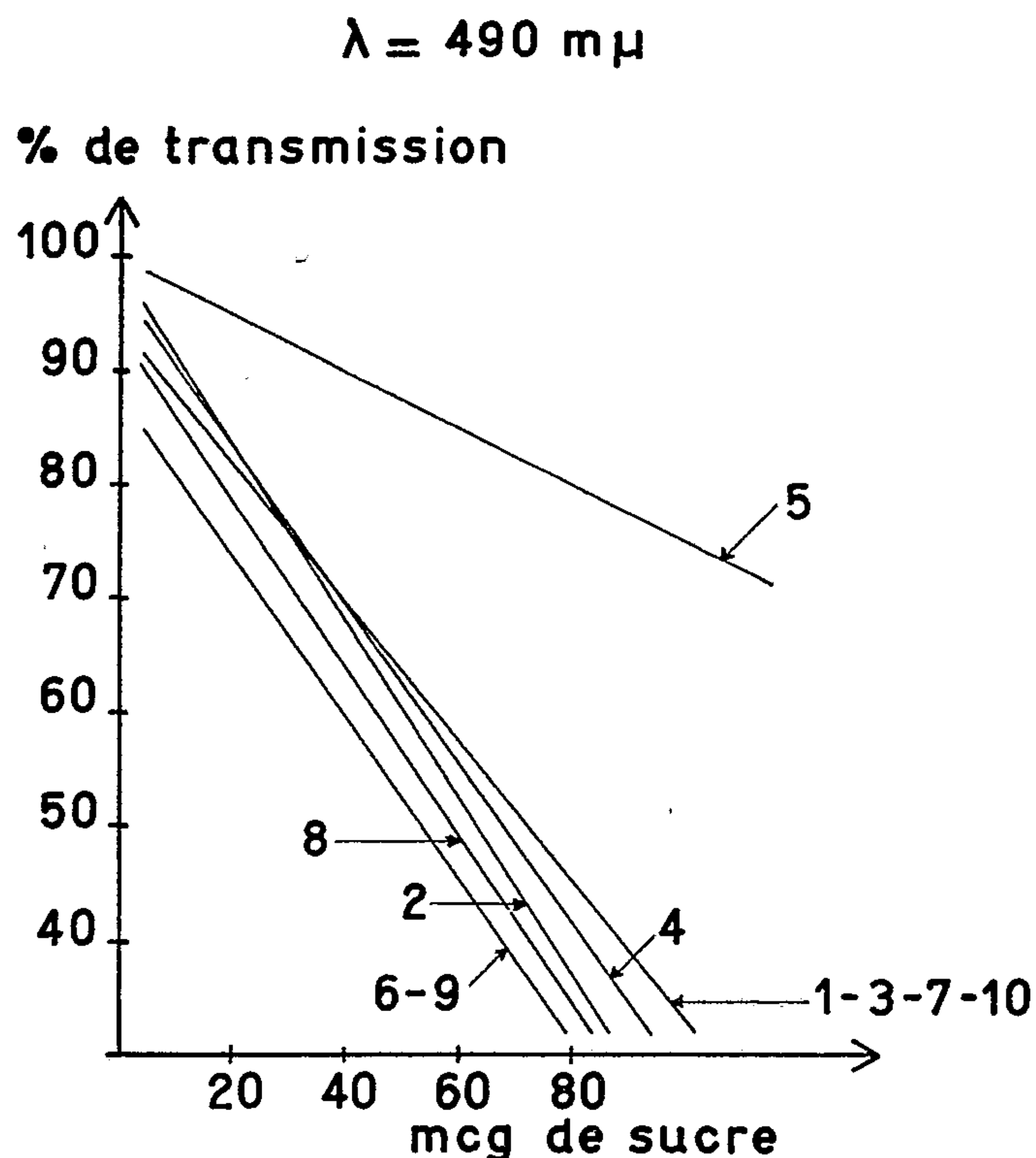
(*Laboratoire de Physiologie végétale, 3e cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Application de la méthode de Dubois modifiée au dosage des sucres dans les milieux biologiques.* Note (*) de MM. **Thadée Staron**, **Claude Allard** et Mlle **Marie-Madeleine Chambre**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une modification de la méthode du dosage des sucres selon Dubois est décrite.

Les méthodes de dosage des sucres sont nombreuses. Toutes ne peuvent malheureusement être adaptées aux conditions expérimentales choisies. Tout d'abord, la sensibilité de certaines méthodes est insuffisante, ensuite le choix des agents de défécation n'est pas toujours facile, enfin beaucoup de techniques sont difficilement applicables aux dosages en série.

Après de nombreux essais, nous avons finalement adopté la méthode de Dubois [1] pour faire nos dosages de sucres. Cette technique très simple présentait néanmoins l'inconvénient d'être peu reproductible d'un essai à l'autre. Dubois pense que les impuretés des réactifs utilisés sont à l'origine des résultats aberrants.



1, xylose; 2, glucose; 3, mélibiose; 4, cellobiose; 5, acide galacturonique; 6, saccharose; 7, lactose; 8, mannose; 9, ribose; 10, fructose.

Nous proposons une légère modification de la méthode de Dubois : celle-ci consiste à utiliser la β-méthylombelliférone comme agent stabilisant de la réaction. La sensibilité de la méthode reste inchangée.

Réactifs :

— Acide sulfurique pur industriel, D = 1,84;

— Phénol bidistillé à 5 % dans l'eau bidistillée;

— β-méthylombelliférone à 2 % dans l'éthanol à 95°. Cette solution doit être préparée extemporanément.

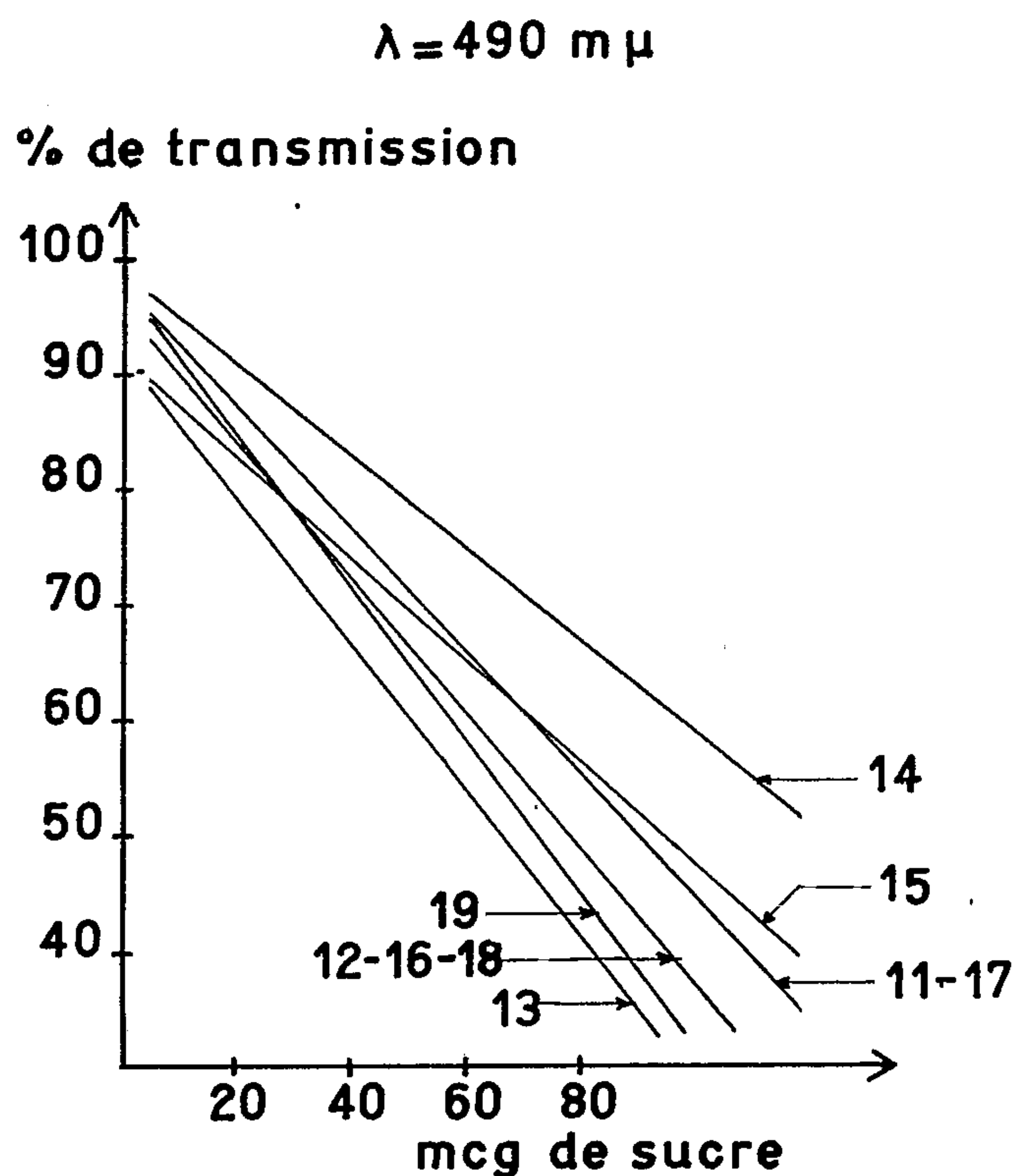


Fig. 2

11, galactose; 12, raffinose; 13, sorbose; 14, arabinose; 15, rhamnose; 16, tréhalose; 17, salicine; 18, dextrine; 19, amidon.

Matériel :

— Tubes à essai en « pyrex » de 18 × 180 mm;

— Pipettes de 5 ml;

— Micropipette de 0,1 ml;

— Bain-marie à 25°C;

— Photocolorimètre.

Méthode. — L'échantillon à analyser est déféqué avec une solution d'acétate de plomb à 20 %. L'excédent de plomb est reprécipité par

2 volumes d'une solution de Na_2CO_3 à 20 %. Le précipité obtenu est éliminé par centrifugation. L'échantillon clarifié est alors dilué jusqu'à ce que la concentration en sucre se situe entre 5 et 35 mcg/ml.

2 ml de l'échantillon ainsi préparé et contenant entre 10 et 70 mcg de sucre sont pipettés dans un tube à essai, auquel on ajoute ensuite 0,08 ml de β-méthylombelliférone et 1 ml de phénol; on agite puis on ajoute rapidement 5 ml de H_2SO_4 concentré; on agite de nouveau; on laisse reposer 20 mn à la température du laboratoire; enfin on place les tubes 20 mn au bain-marie à 25°C. La couleur orangée obtenue est lue au photocolorimètre à 470 mμ pour le fructose, 485 mμ pour les pentoses et 490 mμ pour tous les autres sucres.

Conclusions. — La méthode proposée est très simple, les réactifs peu nombreux et faciles à préparer, le matériel utilisé rudimentaire. En outre, tous les sucres (sauf les sucres-alcools) peuvent être dosés et il n'y a pas d'interférence avec les agents de défécation ou d'hydrolyse. La réaction est stable pendant plusieurs heures à la température du laboratoire et à la lumière. Les droites obtenues ont toujours la même pente d'un essai à l'autre; un témoin interne suffit donc pour faire des dosages en série. La sensibilité de la méthode est grande : les limites du dosage s'étendent de 10 à 70 mcg de sucre. La précision est de ± 1 mcg. En plus, cette microméthode est parfaitement utilisable pour analyser les sucres après séparation chromatographique et pour doser l'acide ribonucléique.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) M. Dubois, K. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Rebers et F. Smith, *Nature*, 168, 1951, p. 167 et *Analyt. Chem.*, 28, 1956, p. 350.

(*Service de Biochimie de la Station Centrale de Pathologie végétale, Versailles.*)

MICROBIOLOGIE. — *Variation des acides aminés libres, lors de la fermentation des pailles de blé, dans différentes conditions.* Note (*) de MM. **Jean Decau**, **Bernard Pujol** et **Jules Carles**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

A la suite de la fermentation des pailles, les proportions des acides aminés libres deviennent très différentes suivant que la fermentation est aérobie ou anaérobie : l'acide glutamique domine en aérobiose, tandis qu'il disparaît dans l'anaérobiose où dominent au contraire les acides ω-aminés.

Dans le sol, les acides aminés proviennent, en grande partie, des résidus végétaux qui s'y décomposent pour donner naissance à des composés humiques. La paille de blé étant un des principaux résidus naturels utilisés par l'agriculture, il paraît intéressant d'étudier les acides aminés qu'elle libère au cours de sa décomposition.

Plusieurs auteurs ([2]), ([4]) ont observé les variations de ces composés dans un tel matériel, au cours d'incubations de plus ou moins longue durée. Nous avons, de notre côté, essayé de suivre les variations des acides aminés libres pendant les premiers stades de fermentations réalisées dans les conditions suivantes : des échantillons de paille finement broyée ont été humectés et mis à fermenter dans une étuve bactériologique à 30°C pendant 30 à 45 jours. Pour activer la fermentation, des apports d'azote (environ 1 g pour 100 g de paille) ont été effectués sous forme de sels d'ammonium : citrate, malate ou carbonate.

Une série de fermentations aérobies a été réalisée dans des récipients à large ouverture et fréquemment agités, tandis qu'une autre série l'a été dans des conditions anaérobies : des fioles coniques, après avoir remplacé l'air par du gaz carbonique, ont été fermées par des bouchons de caoutchouc munis d'un tube de sûreté contenant de l'eau.

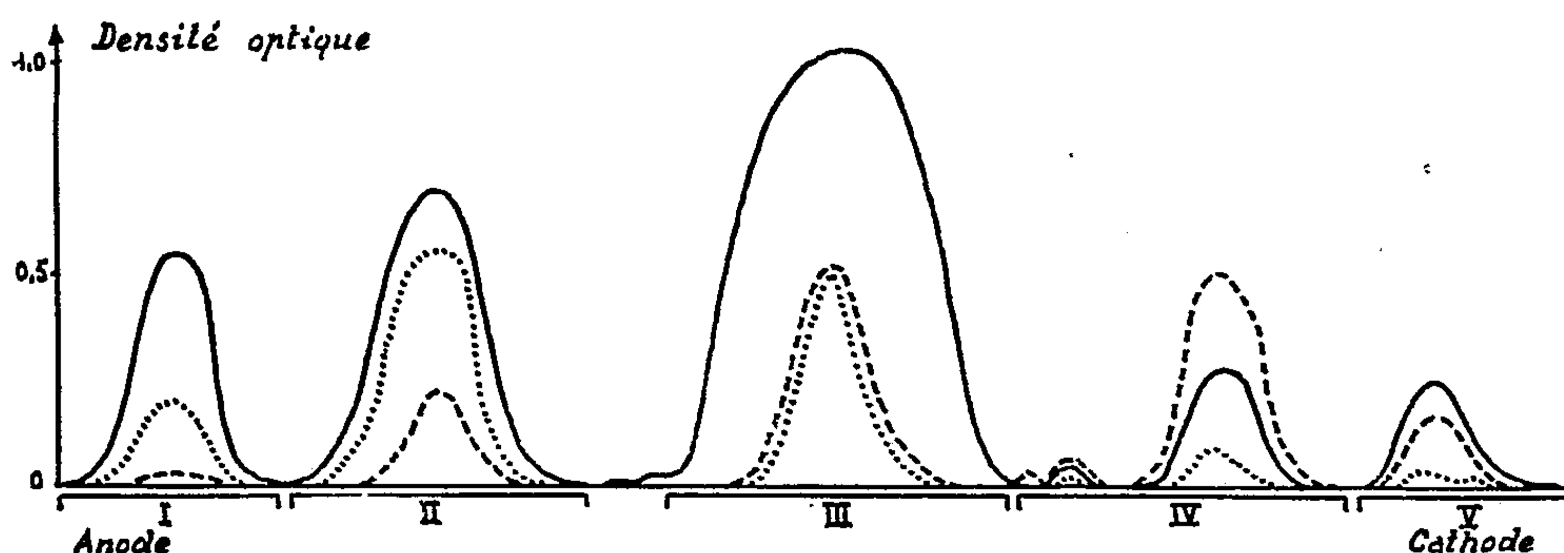
Au bout de 4 jours, des mycéliums gris sont apparus sur les pailles en fermentation aérobie, celles-ci brunissant rapidement, tandis que la masse en fermentation anaérobie gardait sa teinte blonde mais se boursouflait par suite d'un fort dégagement gazeux d'odeur nauséabonde.

Des prélèvements ont été effectués à quelques jours d'intervalle sur les divers échantillons ayant reçu les différents sels d'ammonium. Après une extraction de la paille fermentée, par de l'éthanol à 80 % bouillant, et passage sur résine échangeuse de cations, les acides aminés ont été étudiés par chromatographie et électrophorèse suivant les techniques de Boulanger et coll. ([1]).

Si nous considérons l'ensemble des acides aminés, nous constatons dans tous les cas, et dès les premiers jours de la fermentation, une baisse très

accusée de la teneur en acides aminés extractibles par l'alcool. Cette baisse est différente suivant les groupes d'acides aminés et nous voyons apparaître d'importantes variations suivant le type de fermentation.

En milieu aérobie, les acides aminés neutres diminuent considérablement; il semble toutefois que les acides aliphatiques à chaîne carbonée plus courte (glycocolle, sérine, alanine, etc.) diminuent proportionnellement moins que ceux dont la chaîne carbonée est plus longue, tels que la leucine et la valine. Les acides aminés basiques disparaissent presque totalement et, après un mois de fermentation, ne subsistent plus qu'à l'état de traces. L'acide aspartique commence par diminuer nettement, puis sa proportion augmente, très légèrement avec le malate d'ammonium, plus nettement avec le carbonate, et plus encore avec le citrate.



Électrophorégrammes comparés des acides aminés libres trouvés dans la paille de blé non fermentée ——; fermentée pendant 30 jours en aérobiose····; en anaérobiose ----. I, acide aspartique; II, acide glutamique; III, acides aminés neutres; IV, acides ω-aminés; V, acides aminés basiques.

En raison de cette diminution générale, l'acide glutamique, dont la quantité ne subit qu'une légère diminution, devient l'acide aminé prépondérant.

Au cours de la *fermentation anaérobie*, les acides aminés neutres se comportent comme dans la fermentation aérobie; les acides aminés basiques, quant à eux, diminuent nettement au départ puis reprennent peu à peu de l'importance après deux semaines de fermentation. L'acide aspartique et l'acide glutamique ont ici un comportement similaire et disparaissent rapidement, presque en totalité.

Le groupe des acides qui ne sont pas aminés en position α — et parmi lesquels se trouvent ceux qui proviennent de décarboxylations — prend une grande importance en fermentation anaérobie. Dans ces conditions, on trouve à côté d'une certaine quantité d'acide γ-aminobutyrique et d'un peu de β-alanine, deux acides aminés nouveaux : l'acide β-aminoisobutyrique, moins abondant que l'acide γ-aminobutyrique et l'acide δ-aminovalérique. Ce dernier acide devient rapidement prépondérant. Il semble

provenir de la proline par hydrogénation enzymatique : cette hydrogénation serait due, comme l'a montré Stadtman ([7]), aux clostridium qui prolifèrent activement au cours de la dégradation anaérobie des résidus cellulosiques ([6]).

L'ensemble de ces faits, dont les principaux aspects sont représentés par l'ensemble ci-joint d'électrophorégrammes, appelle un certain nombre de commentaires et d'hypothèses. La diminution massive des acides aminés paraît liée à la prolifération des bactéries ou des champignons qui les utilisent soit en les assimilant, soit en les dégradant. Cette diminution est d'ailleurs plus ou moins concomitante de celle de l'azote ammoniacal. Il est possible aussi que ces acides aminés s'unissent à des composés phénoliques pour entrer dans des combinaisons humiques ([3]).

Le comportement singulier de l'acide glutamique au cours des fermentations aérobies, rappelle les observations de Paul ([5]) qui, dans une incubation de sol en présence de glucose et de nitrate de potassium, a vu l'acide glutamique diminuer beaucoup moins vite que les autres acides aminés.

Il ne semble pas qu'on puisse invoquer, pour expliquer ce fait, une synthèse prévilégiée de l'acide glutamique, et cette augmentation relative proviendrait plutôt d'une plus faible utilisation de cet acide aminé. La disparition des acides aminés étant liée au développement microbien, il en résulte que l'acide glutamique serait le moins utilisé des acides aminés en aérobiose; en anaérobiose, par contre, sa disparition est sans doute liée aux phénomènes qui font apparaître ou augmenter l'acide γ-aminobutyrique et les autres acides ω-aminés.

(*) Séance du 24 mai 1961.

([1]) G. Biserte, T. Plaquet-Schoonaërt, P. Boulanger et P. Paysant, *J. Chromatog.*, 3, 1960, p. 25-47.

([2]) J. M. Bremner, *J. Agric. Sc.*, 45, 1955, p. 469-475.

([3]) J. Carles et J. Decau, *Sci. Proc. of Royal-Dublin Soc.*, série A, 1, n° 4, 1960, p. 177-182.

([4]) F. Jacquin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1810.

([5]) E. A. Paul, *Dissert. Abstracts*, 19, n° 10, 1959, p. 2419.

([6]) J. Pochon et H. de Barjac, *Traité de Microbiologie des sols*, Dunod, Paris, 1958.

([7]) Th. Stadtman, *Biochem. J.*, 62, 1956, p. 614-621.

(Station d'Agronomie et d'Œnologie de Toulouse,
Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse.)

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national de la chimie, la délégation française à la XXIe CONFÉRENCE INTERNATIONALE DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE qui se tiendra à Montréal, Canada, du 2 au 5 août 1961, est ainsi composée :

M. **Georges Chaudron**, Membre de l'Académie, Président de la Délégation; MM. **Jean Lecomte**, Membre de l'Académie, **Jacques Bénard**, **Jean Givaudon**, **Maurice Letort**, **Marcel Prettre**, **René Truhaut**, **Charles Sadron**.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 JUIN 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **André Lallemand**, élu membre de la Section d'Astronomie le 20 mars 1961 en remplacement de M. *Jules Baillaud*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques.

M. le **Président** donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décret du 26 mai 1961, son élection a été approuvée; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **Président** signale la présence de M. **Carlos Diez**, Professeur de chimie sucrière à l'Université agronomique de Lima; M. **Arnaud Denjoy**, celle de M. **Otton Nikodym**, de l'Université « Kenyon College », à Gambier, Ohio; M. **Maurice Roy**, celle de MM. **Michel Lavrentiev**, Vice-Président de l'Académie des sciences de l'Union des Républiques socialistes soviétiques, **Andjo Bitzadze** et **Dmitri Chirkov**, Membres correspondants de la même Académie. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

— du 3e **Congrès de la Société française des électriciens**, qui se tiendra à Pau, du 27 au 30 septembre 1961;

— du 3e **Symposium international sur la dynamique des gaz raréfiés**, qui aura lieu à Paris, du 26 au 29 juin 1962;

— d'un **Symposium on carbohydrate chemistry**, organisé par la « Chemical Society » et l'Université de Birmingham, dans cette ville, du 10 au 20 juillet 1962;

— du Congrès que tiendra la **Fédération internationale des Sociétés pour le traitement de l'information** (**I. F. I. P. S.**), à Munich, Allemagne, du 27 août au 1er septembre 1962;

— du 3e **Congrès international de catalyse**, qui doit se tenir à Amsterdam, Pays-Bas, du 20 au 25 juillet 1964.

L'Association **Sanitas**, qui a pour objet la protection de la Santé publique, informe l'Académie qu'elle a décidé de décerner, chaque année, un prix de 5 000 NF destiné à récompenser un travail scientifique de recherches tendant à l'amélioration de la qualité de l'alimentation humaine, et adresse les conditions de ce concours.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont adressés ou remis en hommage à l'Académie :

par M. **Abilio Fernandes**, une série de tirages à part de ses travaux et de ceux de Mme Rosette Fernandes concernant la Flore d'Afrique tropicale;

par M. **Henri Gaussen** la *Carte internationale du tapis végétal et des conditions écologiques*, publiée par l'« Indian Council of agricultural research ». *Cape Comorin*, par l'Institut français de Pondichery, sous la direction de Henri Gaussen.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Quelques aperçus sur la paléontologie évolutive en France avant Darwin*, par Franck Bourdier.

2° République du Cameroun. Carte géologique de reconnaissance à l'échelle du 1/500 000e. Levés effectués de 1952 à 1953. *Notice explicative sur la feuille Garoua-Ouest*, par P. Koch, et *Carte*.

3° *Œuvres complètes de Bernard Palissy*. Édition conforme aux textes originaux imprimés du vivant de l'auteur avec des *Notes* et une *Notice historique* par Paul-Antoine Cap. Nouveau tirage augmenté d'un *Avant-propos* de M. Jean Orcel.

4° René Bastin. *Physiologie végétale*.

5° Édouard Lucas. *Recherches sur l'analyse indéterminée et l'arithmétique de Diophante*. Nouvelle édition, Préface de Jean Itard.

6° Junta de investigações do ultramar. *A geologia de Goa. Considerações e controvérsias*.

7° Académie de la République populaire roumaine. *Probleme plane în teoria elasticității*, de P. P. Teodorescu. Vol. I.

8° Id. *Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice*, de Tiberiu Născuțiu.

9° Id. Eugen Zaharescu. *Contribuții la studiul capacității portante a fundațiilor*.

10° Id. Jankó Béla. *Rezolvarea numerică a sistemelor de ecuaţii liniare.*

11° Académie des sciences de l'U.R.S.S. *Journal vytchislitel' noï matematiki i matematitcheskoï fiziki.* Tom I, n° 1. — *Radiobiologija,* Tom I, n° 1. — *Okeanologija,* Tom I, n° 1.

PRÉSENTATIONS, DÉSIGNATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats au poste de Directeur de l'Institut de météorologie et de physique du globe de l'Algérie, pour la première ligne, M. *Jean Lagrula* obtient 38 suffrages.

Pour la seconde ligne, l'Académie, constatant qu'aucune autre candidature ne s'est produite, décide à l'unanimité qu'elle présentera à M. le Ministre de l'Éducation nationale :

En ligne unique ..... M. **Jean Lagrula.**

M. **André Léauté** est désigné pour représenter l'Académie :

1° à la 2e **Conférence internationale de la mesure (IMEKO)**, qui aura lieu à Budapest, du 26 juin au 1er juillet 1961;

2° au 3e **Congrès international de cybernétique**, qui se tiendra à Namur, Belgique, du 11 au 15 septembre 1961.

M. **Franck Bourdier**, Directeur à l'École des Hautes Études, est désigné pour représenter l'Académie au 6e **Congrès international** que l'**Association internationale pour l'étude du quaternaire (INQUA)** tiendra à Varsovie, du 27 août au 21 septembre 1961.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Quelques observations sur le nickel hexagonal.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Trillat, Nobuzo Terao** et Mme **Léa Tertian.**

Dans une récente Note [1] Mme Christiane Bonnelle et Mlle Françoise Jacquot font part de leurs observations concernant la transformation du nickel cubique faces centrées en une forme hexagonale, déjà signalée par d'autres auteurs [2] à [6]. Il nous parait utile de faire à ce sujet quelques remarques d'ordre plus général, sur une question encore controversée.

Tout d'abord, la forme hexagonale ($a = 2{,}63 \mp 0{,}01$ Å, $c = 4{,}32 \mp 0{,}02$ Å) signalée dans la Note de Mme Bonnelle et Mlle Jacquot, est proche du carbure de Nickel (Ni_3C; $a = 2{,}628$ Å, $c = 4{,}306$ Å) donné par Nagakura [7] plutôt que du nitrure de nickel (Ni_3N, $a = 2{,}660$ Å, $c = 4{,}304$ Å), bien que les dimensions de ces deux formes hexagonales soient assez voisines l'une de l'autre. [*voir* les travaux de J.-J. Trillat, C. Lecomte et L. Tertian [8], N. Terao et A. Berghezan [9], ainsique ceux de Michel et Bernier [10], [11,] [12]]. Le carbure et le nitrure de nickel donnent quelques anneaux de diffraction électronique de faible intensité en plus des anneaux principaux; ces derniers peuvent être indexés en fonction d'une maille hexagonale compacte, mais les anneaux faibles ne peuvent être interprétés que par une maille supérieure. Cependant, la position des atomes de carbone et d'azote dans la maille hexagonale des atomes de nickel n'est pas tout à fait la même pour le carbure et le nitrure et, en effet, les anneaux faibles provenant uniquement de la distribution des atomes insérés sont différents pour les deux corps. La maille élémentaire de Ni_3C est $a_s = \sqrt{3}\, a$, $c_s = 3\, c$ tandis que celle de Ni_3N est $a_s = \sqrt{3}\, a$, $c_s = c$, où a et c sont les paramètres ordinaires de la maille hexagonale compacte. Il est à noter que tous les anneaux de diffraction du Ni_3N et Ni_3C peuvent être interprétés correctement avec cette grande maille sans aucune exception; on peut donc différencier nettement le carbure et le nitrure par ces réflexions faibles correspondant à une maille supérieure.

Le diagramme reproduit dans la Note de Mme Bonnelle et Mlle Jacquot n'est pas suffisamment net pour vérifier ce point, mais il semble qu'il y ait quelques anneaux faibles n'appartenant pas aux anneaux principaux de la forme hexagonale compacte. La réflexion 2,925 Å du Ni_3N n'y apparaît pas, de sorte qu'on peut se demander si la forme hexagonale observée par ces auteurs n'est pas le carbure de nickel Ni_3C. Si la couche mince éva-

porée de nickel est contaminée par une substance organique, par exemple par de la vapeur d'huile provenant des pompes à vide, il est bien possible qu'elle donne le carbure par chauffage sous vide, comme cela a été montré par R. Thun dans le cas de la carburation du fer ([13]).

D'après Nagakura (*loc. cit.*), le carbure de nickel se décompose également à une température élevée, variable selon les conditions expérimentales et de l'ordre de 450-500°C. La vitesse de réaction de carburation et de nitruration est de plus très sensible à l'état de surface de l'échantillon, ce qui expliquerait que les auteurs n'aient pas observé l'apparition de la phase hexagonale sur l'échantillon recuit. L'oxydation du nickel est considérablement réduite dès qu'une couche mince de nitrure ou de carbure se forme sur la surface de l'échantillon; c'est ce que nous avons déjà constaté dans le cas du nitrure.

Une autre remarque concerne la possibilité de l'apparition de la forme hexagonale du nickel en l'absence d'atomes insérés. La maille cubique à faces centrées, dans lesquels les atomes sont empilés suivant l'ordre ABC ABC ... peut donner lieu à une maille hexagonale caractérisée par l'ordre d'empilement AB AB ... par formation de macles. Les régions où peut apparaître la forme hexagonale sont très limitées au voisinage d'un plan intermédiaire d'une paire de macles. Si le nombre de macles formées au cours de la recristallisation est très grand, on aura une chance d'obtenir le diagramme de diffraction correspondant à la phase hexagonale, mais on peut supposer que cette apparition par simple chauffage sous vide est peu probable, car l'énergie de défaut d'empilement du nickel est assez élevée. Si l'on admettait l'apparition de la forme hexagonale du nickel par ce mécanisme, on devrait s'attendre aussi à l'apparition beaucoup plus aisée de la forme hexagonale du cuivre; or, à notre connaissance, cet effet n'a jamais été observé jusqu'à présent.

Enfin, si le nickel peut apparaître réellement sous la forme hexagonale comme dans le cas du cobalt, la dimension de la maille hexagonale doit être à peu près : $a = 2{,}49$ Å, $c = 4{,}06$ Å; il est malaisé de comprendre la dilatation extraordinaire sans l'insertion d'atomes plus petits. Quoi qu'il en soit, nous pensons qu'il serait utile de reprendre ces études au cas où la forme hexagonale signalée par Mme Bonnelle et Mlle Jacquot par chauffage sous vide ne serait pas simplement le carbure de nickel.

Le fait que nous n'avons pas obtenu le Ni_3N en chauffant le nickel dans une atmosphère d'azote devrait être confirmé en chauffant le métal dans l'azote à plus haute température et avec une plus longue durée; mais il est à craindre dans ce cas que la couche mince évaporée de nickel ne se détruise complètement.

En conclusion, il nous semble souhaitable que ces études soient poursuivies en tenant compte des différentes observations que nous avons jugé utile de formuler dans cette Note.

(*) Séance du 29 mai 1961.
(1) C. Bonnelle et F. Jacquot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1448.
(2) G. P. Thomson, *Nature* (G. B.), 123, 1929, p. 912.
(3) G. Bredig, *Z. Phys. Chem.*, 126, 1927, p. 41.
(4) G. Bredig et E. S. Bergkhampf, *Z. Phys. Chem.* (*Jubilé Bodenstein*), 1931, p. 172.
(5) Finch, William et Yang, *Disc. Faraday Soc.*, 43 A, 1947, p. 144.
(6) A. Colombani et J. Wyart, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 129.
(7) S. Nagakura, *J. Phys. Soc. Jap.*, 12, nº 5, 1957, p. 482 et 494.
(8) J.-J. Trillat, G. Lecomte et L. Tertian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (6), 1957, p. 804-807.
(9) N. Terao et A. Berghezan, *J. Phys. Soc. Jap.*, 14, nº 2, 1959, p. 139-148.
(10) R. Bernier et A. Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (5), 16, 1949, p. 199 et 365.
(11) Michel, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 373.
(12) R. Bernier, *Ann. Chim.*, (12), 6, 1951, p. 104 (*Thèse de Doctorat*).
(13) R. Thun, *Rev. Sci. Inst.*, 30, nº 6, 1959, p. 399.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise*
et *European Research Associates, Bruxelles.*)

PROTOZOOLOGIE. — *Remarques sur la morphologie comparée et la systématique des* Ciliata Hypotrichida. Note de M. **Emmanuel Fauré-Fremiet.**

Les remarques formulées voici longtemps par O. Bütschli concernant les Ciliés *Hypotrichida*, et les données récemment acquises sur la morphologie comparée de ces Infusoires conduisent à réviser la systématique de l'Ordre en créant les deux Sous-Ordres des *Spirotrichina* et des *Sporadotrichina* ainsi que quelques familles nouvelles.

Introduction. — Parmi l'ensemble des *Ciliata*, l'ordre des *Hypotrichida* [*Hypotricha* de Stein ([19])] groupe ceux de ces organismes dont l'appareil ciliaire atteint le plus haut degré de différenciation.

D'après la monographie des *Ciliata* publiée en 1935 par Kahl, cet ordre compte plus de 300 espèces réparties entre trois familles dont l'inégale importance est attestée par le tableau numérique suivant des genres et des espèces :

Famille.	Genres.	Sous-genres.	Espèces.
Oxytrichidæ	25	11	237
Euplotidæ	6	0	39
Aspidiscidæ	1	0	29

En ajoutant le nombre des espèces décrites depuis lors et soustrayant les quelques synonymies reconnues, on augmenterait le total de ces chiffres sans modifier sensiblement la disproportion des trois familles.

L'exacte connaissance des ciliatures apportée par les techniques et les recherches de Klein, de Chatton, Lwoff et coll., de Gelei, de Furgason, etc., a permis de revoir sur des bases nouvelles, la morphologie comparée des *Ciliata*. De ce fait une révision de leur systématique a été proposée [Fauré-Fremiet ([11])] et précisée par Corliss [([5]), ([6]), ([7]), ([8]), ([9])]. Mais ce dernier auteur remarque à propos des *Hypotrichida* que : « a critical restudy of individual genera and families of this large order of the sub-class Spirotricha is needed as well as a detailled treatment of the group as a whole ». Tel est le problème dont je me propose d'esquisser les données actuelles.

Organisation des *Hypotrichida*. — L'appareil ciliaire des *Hypotrichida* comporte d'une part les organites vibratiles et moteurs localisés sur la face ventrale sous forme de complexes multiciliaires, tels que cirres et membranelles, dont la répartition et les dispositions relatives sont spécifiquement caractéristiques. Et d'autre part, des cils simples, courts, peu ou pas mobiles, supposés sensoriels, répartis sur la face dorsale.

Une différenciation dorso-ventrale de la ciliature s'est manifestée dans d'autres groupes; chez les *Spirotricha* elle caractérise le genre *Peritromus*, souvent classé depuis Stein parmi les *Hypotrichida*, bien que son revêtement de cils, et non de cirres, le situe parmi les *Heterotrichida*.

Morphologie et morphogenèse. — Chez la plupart des Ciliés *Holotriches* ou *Heterotriches* la division est dite « percinétienne » (Chatton);

c'est que, lorsque les cils sont distribués régulièrement au long des cinéties méridiennes, et même si quelque différenciation se manifeste suivant un gradient antéro-postérieur ou dorso-ventral, la duplication des structures est réalisée par la section transversale des cinéties, c'est-à-dire par un processus *tomique*.

Il en est autrement lorsque des organites ciliaires complexes (cirres, membranelles) s'ordonnent en ensembles morphologiquement et fonctionnellement spécialisés (frange adorale, membrane parorale, cirres locomoteurs ou fixateurs, etc.). La différenciation ciliaire, au lieu de graduelle, devient discontinue; elle peut être dite *catégorielle* car elle réalise des structures anatomiques diverses et spécialisées; ces structures acquièrent une sorte d'autonomie ([25]) et leur duplication par division s'avère impossible. Stein ([19]), Sterki ([20]), Wallengren [([22]), ([23])] ont montré que ces appareils ciliaires dégénèrent au cours de la bipartition (à l'exception fréquente du système péristomien de l'individu antérieur) et sont remplacés par deux ensembles nouveaux et identiques organisés à partir d'ébauches distinctes. Chatton et Seguela ([4]) montrent que celles-ci s'organisent par la multiplication localisée de cinétosomes bourgeonnant à partir des structures primitives ou regroupés en des lieux définis; la duplication de ces structures ou de ces appareils est ainsi assurée par un processus *blastique* et non plus *tomique*. Il en est de même au cours de la régénération [*voir* Balamuth ([1])].

Ciliature ventrale des *Hypotrichida*. — Les organites vibratiles se répartissent en plusieurs groupes, soit :

1° L'ensemble péristomien comprenant la frange des membranelles adorales et la ou les deux membranes vibratiles parorale et endorale.

2° Les rangées longitudinales de cirres ventraux ou mieux fronto-ventraux.

3° La série des cirres transversaux [Maupas ([15])] ou anaux, souvent liés postérieurement aux rangées fronto-ventrales, qu'on désignera dans ce cas, par les initiales F. V. T.

4° Les deux rangées droite et gauche de cirres marginaux.

5° Les cirres ou soies caudales dont l'origine n'est pas toujours définie.

Chacun des groupes précités d'organites vibratiles peut subir, indépendamment des autres, d'importantes modifications portant sur le nombre, les dimensions et les dispositions relatives de ses constituants et pouvant même comporter sa propre disparition. La grande variété structurale reconnue chez les *Hypotrichida* traduit de telles possibilités.

Diversification des *Hypotrichida*. — Selon Bütschli [([2]), p. 1241], les *Urostyla* avec leurs nombreuses rangées fronto-ventrales de cirres fins et peu différenciés (sauf antérieurement) peuvent être considérés comme des formes primitives, voisines des *Heterotrichida* par l'intermédiaire des *Peritromus*; or ce type structural peut être modifié suivant deux directions

différentes, les variations portant, soit sur le nombre des rangées fronto-ventrales de cirres fins, soit sur le nombre des cirres forts et isolés formés par condensation sur chacune de ces rangées.

Guidé par ces remarques on peut envisager la création de deux Sous-Ordres d'importance presque égale, celui des *Stichotrichina* et celui des *Sporadotrichina*; et la dislocation du groupe hypertrophique des *Oxytrichidæ* en plusieurs familles mieux caractérisées.

Sous-Ordre *Stichotrichina*. — Les rangées ciliaires fronto-ventrales, en nombre variable, portent des cirres relativement fins, régulièrement distribués sur leur longueur.

a. Famille des Urostylidæ *Calkins.* — Dans le genre *Urostyla* Ehrb. le nombre des rangées ventrales varie entre 10 ou plus chez *U. trichogaster*, *U. grandis* et 5 chez *U. weissei*; le nombre des cirres transversaux ne lui est pas directement lié. Les cirres transversaux manquent chez les genres *Hemicycliostyla* Stokes, *Kahlia* Horwath, *Paraholostica* Kahl. Les cirres frontaux sont toujours particulièrement développés. [Le genre *Kiitrichia* Nozava ([17]) se rapproche peut-être des *Urostyla*].

b. Famille des Keronidæ *n. nom.* — Les rangées fronto-ventrales portent des cirres tous semblables et sont disposés obliquement au nombre de 10 environ chez *Epiclintes* Stein, de 6 chez *Kerona* Ehrb. Les cirres transversaux manquent chez *Eschaneustyla* Stokes. Le genre énigmatique *Paraeuplotes* Wichterman ([24]) pourrait correspondre à une extrême réduction de la ciliature ventrale.

c. Famille des Holostichidæ *n. nom.* — Très nombreuses formes réparties en différents genres caractérisés par la réduction numérique des rangées ventrales : 3 chez *Trichotaxis* Stokes, 2 chez *Holosticha* Wrzesniowski, *Keronopsis* Penard, *Parauroleptus* Kahl; 2 chez *Uroleptus* Stein, qui n'a pas de cirres transversaux; 1 (ou plus exactement 1 et 1/4) chez *Amphisiella* Gourret et Roeser, dont quelques espèces montrent de curieuses différenciations structurales [Fauré-Fremiet ([12])].

d. Famille des Strongylidæ *n. nom.* — Formes du type *Holosticha* dont la torsion hélicoïde réduit la surface dorsale; deux rangées ventrales; deux latérales; pas de cirres transversaux. *Strongylidium* Sterki avec nombreuses espèces; allongement de la région postérieure thigmotactique chez *Urostrongylum* Kahl; torsion accentuée chez *Hypotrichidium* Ilowaisky (*Spirofilum* Gelei), Cilié planktonique en forme de toupie. Développement hypertélique de la frange adorale chez les formes sédentaires *Stichotricha* Perty à péristome rectiligne et *Chætospira* Lachmann à péristome en hélice; et chez la planktonique *Spiretta* Gelei ([14]) aux affinités incertaines. L'espèce *Strongylidium polytrichum* Kahl se rattache par ses nombreuses rangées ciliaires au genre *Hemicycliostyla* Stokes.

Sous-ordre *Sporadotrichina.* — La ciliature complète comprend, outre l'ensemble péristomien, six rangées fronto-ventrales de cirres forts et peu

nombreux; les cirres transversaux qui leur sont souvent liés; deux rangées latérales et quelques cirres caudaux. La structure spécifique se réalise, en cours de bipartition, par le jeu des mouvements morphogénétiques qui transportent les différents cirres de leur place dans l'ébauche initiale jusqu'à leur position définitive. Le nombre des cirres varie en raison inverse de leur spécialisation et du degré de différenciation de l'espèce considérée.

a. Famille des Pleurotrichidæ *Bütschli.* — Très nombreuses formes dont les caractères spécifiques mériteraient une révision critique. *Gastrostyla* Engelmann : nombre et disposition des cirres F. V. T. :

VI	V	IV	III	II	I	
6	6	5	4	3	1	[26]

Onychodromus Stein; *Pleurotricha* Stein; *Oxytricha* Ehrb.; *Steinia* Diesing; *Opisthotricha* Kent (avec soies latéro-dorsales); *Urosoma* Kowalewski; *Histrio* Sterki; *Stylonychia* Ehrb. : cirres F. V. T. :

VI	V	IV	IIII	I	I
4	4	3	3	3	1

Ancystropodium Fauré-Fremiet, fixation par les cirres transversaux et différenciation d'un pédicelle contractile; cirres F. V. T. moins réduits :

VI	V	IV	III	II	I
3	6	5	3	3	1

b. Famille des Euplotidæ *Ehrb.* — *Certesia* Fabre-Domergue avec rangée latérale droite absente; *Discocephalus* Ehrb. avec rangée latérale droite réduite et céphalisation péristomienne. *Euplotes* Ehrb. avec disparition des rangées latérales; cirres F. V. T. chez *E. patella* :

VI	V	IV	III	II	I
2	2	3	3	3	1

nombreuses espèces formant un ensemble homogène [Tuffrau ([21])]; *Diophrys* Dujardin, cirres F. V. T. :

VI	V	IV	III	II	I
2	2	2	2	2	1

avec deux cirres latéraux gauches et trois latéraux droits; *Uronychia* Stein, cirres F. V. T. :

VI	V	IV	III	II	I
2	2	2	2	2	1

avec quatre cirres latéraux gauches hypertéliques et deux latéraux droits. Chez ces deux derniers genres, hautement différenciés, les cirres postérieurs, latéraux et transversaux, assurent synergiquement le mouvement extrêmement rapide de nage à reculon, tandis que la nage lente en avant

est assurée par la frange adorale. Chez *Uronychia* une large membrane péristomienne gauche, symétrique de la membrane parorale, correspond au développement hypertélique de l'une des membranelles adorales.

c. Famille des Gastrocirrhidæ *n. nom.* — Les genres *Gastrocirrhus* Lepsi [*voir* Fauré-Fremiet ([13])], *Cirrhogaster* Ozaki et Yagiu ([18]), *Euplotidium* Noland ([16]), *Lacazea* et *Swedmarkia* Dragesco ([10]) évoquent les *Holostichidæ* et les *Euplotidæ*; leurs affinités sont encore incertaines et leur groupement ne traduit peut-être que des rapports de convergence.

d. Famille des Aspidiscidæ *Stein.* — Le genre *Euplotaspis* Chatton et Seguela ([3]) se rapproche des *Euplotes*. Le genre *Aspidisca* Ehrb. comporte de nombreuses espèces caractérisées par leur adaptation au thigmotactisme et la réduction de la frange adorale.

(1) W. Balamuth, *Quart. Review of Biol.*, 15, 1940, p. 290-337.
(2) O. Bütschli, *Protozoa*, in *Bronn's Klassen u. Ordnungen des Thier-Reichs.*, 1887-1889.
(3) E. Chatton et J. Seguela, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 61, 1936, p. 332-340.
(4) E. Chatton et J. Seguela, *Bull. Biol. France-Belgique*, 74, 1940, p. 348-442.
(5) J. O. Corliss, *Systematic Zool.*, 5, 1956, p. 69-91 et 121-140.
(6) J. O. Corliss, *Arch. Protistenk.*, 102, 1957, p. 113-146.
(7) J. O. Corliss, *Bull. Zool. Nomencl.*, 15, 1958, p. 520-522.
(8) J. O. Corliss, *J. Protozool.*, 6, 1959, p. 265-284.
(9) J. O. Corliss, *The Ciliated Protozoa : characterization, classification, and guide to the literature*, 1961 (sous presse).
(10) J. Dragesco, *Travaux Station biol. Roscoff*, nouv. série, 12, 1960, p. 1-356.
(11) E. Fauré-Fremiet, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 75, 1950, p. 109-122.
(12) E. Fauré-Fremiet, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, 1954, p. 473-479.
(13) E. Fauré-Fremiet, *Anais Acad. Brasileira de Ciencias*, 26, 1954, p. 163-168.
(14) J. Gelei, *Acta Biol. Acad. Sc. Hungar.*, 5, 1954, p. 259-343.
(15) E. Maupas, *Arch. Zool. Exp. et Gen.*, 2e série, 1, 1883, p. 427-664.
(16) L. E. Noland, *Amer. Microsc. Soc.*, 56, 1937, p. 160-171.
(17) K. Nozava, *Annot. Zool. Japonense*, 20, 1941, p. 24-25.
(18) Y. Ozaki et R. Yagiu, *Annot. Zool. Japonense*, 21, 1942, p. 79-81.
(19) F. Stein, *Der Organismus der Infusionsthiere*, I, 1859, W. Engelmann, Leipzig.
(20) V. Sterki, *Z. wiss. Zool.*, 31, 1878, p. 29-58.
(21) M. Tuffrau, *Hydrobiologia*, 15, 1960, p. 1-77.
(22) H. Wallengren, *Bihang till K. Svenska Vet.-Akad. Handligar*, 26, 1900, Afd 4, n° 2, p. 3-30.
(23) H. Wallengren, *Zool. Jahrb., Abth. Anat. Ontog. Thiere*, 15, 1901, p. 1-58.
(24) R. Wichterman, *Carnegie Instit. Washington*, Publication 524, 1942, p. 105-111.
(25) Qui ne contredit nullement la *totalité* de l'organisme, attestée par les mécanismes généraux de la bipartition et de la régénération.
(26) Notation d'après Wallengren, chaque rangée F. V. T. étant désignée, de gauche à droite, par un chiffre romain et le nombre de cirres correspondant par un chiffre arabe.

(*Collège de France, Laboratoire d'Embryologie et Centre de Recherches hydrobiologiques du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Réponse corticosurrénalienne à l'hormone hypophysaire corticotrope chez le Rat, en fonction du sexe. Étude* in vivo. Note de MM. **Robert Courrier**, **Roger Guillemin**, Mme **Andrée Colonge** et M. **Edvart Sakiz**.

L'injection de doses multiples d'ACTH chez le Rat Wistar mâle et femelle, 18 h après l'hypophysectomie produit une réponse surrénalienne (mesure des corticoïdes plasmatiques) supérieure chez la femelle à ce qu'elle est chez le mâle.

Le *dimorphisme* sexuel de la corticosurrénale observé depuis longtemps a fait l'objet du rapport de Courrier et coll. [1]. Grâce à l'introduction de méthodes permettant l'étude *fonctionnelle* de la sécrétion du cortex surrénalien, nous avons décidé de compléter ces observations de morphologie par l'étude de la capacité sécrétoire de la corticosurrénale dans diverses conditions expérimentales, comparant les données de mesure chez le mâle et chez la femelle. Ainsi, avons-nous déjà rapporté que : 1° la surrénale du rat femelle sécrète plus de corticostérone que celle du mâle en réponse à la stimulation corticotrope endogène produite par l'agression [2]; 2° le cycle œstrien influence la réponse corticosurrénalienne en réponse à l'agression [2], alors qu'il est sans action sur la sécrétion surrénalienne chez l'animal non soumis au « stress » [3]; 3° la testostérone diminue la réactivité de la surrénale femelle qui répond alors comme la surrénale mâle, toujours dans le cas de la stimulation corticotrope endogène due à l'agression [2]; 4° la castration agit en sens opposé chez mâle et femelle en ce qui concerne la réactivité surrénalienne en réponse « au stress » [4]; 5° la disparité dans la réponse surrénalienne à la stimulation corticotrope endogène n'apparaît qu'au moment où s'établit le cycle ovarien [4].

Cependant ces observations, de par les protocoles expérimentaux choisis, ne permettent pas de localiser le point d'impact des hormones sexuelles quand elles modifient la fonction corticosurrénalienne; en effet les hormones sexuelles pourraient aussi bien agir : 1° au niveau du système nerveux central, facilitant ou déprimant la sécrétion antéhypophysaire d'ACTH par l'intermédiaire des systèmes soit afférents à l'hypophyse (diencéphale), soit afférents au diencéphale (limbique, mésencéphalique); 2° au niveau du parenchyme antéhypophysaire directement, affectant sans intermédiaire la sécrétion d'ACTH; 3° au niveau du parenchyme corticosurrénalien, affectant directement la réponse à l'hormone adrénocorticotrope.

Les travaux rapportés dans cette Note ont eu pour but d'étudier, en fonction du sexe chez l'hypophysectomisé, la réponse de la corticosurrénale à la stimulation directe produite par l'injection de doses connues d'ACTH.

Matériel et méthodes. — *Animaux :* Rats souche Wistar, élevage Duterme (Condé-sur-Huisnes, Sarthe). Les animaux sont reçus au laboratoire 4 jours avant le début des expériences et sont maintenus dans une pièce à température et éclairage contrôlés (22°C, 14 h d'éclairement, 10 h d'obscurité). Ils sont nourris *ad libitum* aux biscuits de laboratoire U. A. R. et ont de l'eau pour boisson.

Protocoles expérimentaux. — 1. Dans une série d'expériences préliminaires, nous avons d'abord déterminé la sensibilité à l'ACTH du rat mâle, souche Wistar, d'élevage français, 18 à 24 h après l'hypophysectomie. Le protocole expérimental a été exactement celui indiqué antérieurement par Guillemin et coll. [3], avec mesure simultanée des niveaux de corticostérone plasmatiques et des concentrations surrénaliennes en acide ascorbique. Une seule de ces expériences est rapportée ici (*voir* tableau I).

2. 30 animaux sont hypophysectomisés par la voie classique parapharyngée. 18 h après l'hypophysectomie, ils sont répartis en trois groupes de mâles et trois groupes de femelles qui reçoivent respectivement (*voir* tableaux II et III) : 0,1 N HCl/sérum salé 0,9 %, 0,4 et 0,8 milliunité d'ACTH en injection intraveineuse (ACTH, USP Référence Standard, 1,14 U/mg, en solution dans 0,1 N HCl/sérum salé 0,9 %). Toutes injections, de 0,3 ml par animal sont pratiquées dans la veine jugulaire. 15 mn exactement après l'injection, on prélève 1,5 ml de sang par la jugulaire pour la mesure des corticostéroïdes plasmatiques libres par la méthode fluorométrique [5]. Injections et prélèvement jugulaires sont faits sous rapide anesthésie à l'éther. 1 h après l'injection d'ACTH, les animaux sont sacrifiés et l'on prélève une surrénale, immédiatement pesée et broyée dans l'acide métaphosphorique pour mesure des concentrations d'acide ascorbique, par la méthode de Mindlin et Butler [6].

Analyse statistique des résultats : analyse de variance. — Les expériences sont organisées en factorielles pour permettre l'étude des interactions entre le sexe et l'action de l'ACTH, ainsi que l'analyse de la droite de régression. Pour l'étude des effets principaux, on utilise les coefficients polynomiaux.

Résultats. — Les expériences préliminaires ont montré que le Rat mâle, de souche Wistar et d'élevage français, présente une réponse corticosurrénalienne qui est une fonction linéaire du logarithme de la dose d'ACTH injectée, à des doses d'ACTH correspondant à 0,15, 0,30, 0,60 milliunité d'ACTH pour 100 g de poids corporel. Le tableau I résume les résultats d'une de ces expériences avec leur analyse statistique.

Les résultats des expériences où nous étudions les réponses surrénaliennes à l'ACTH en fonction du sexe sont rapportés dans les tableaux II et III, avec leur analyse statistique. Tableau II (*mesure des corticostéroïdes plasmatiques*) : l'ACTH a une action adrénocorticotrope évidente chez le mâle et chez la femelle; il y a une régression linéaire hautement significative, ce qui signifie que chez le mâle comme chez la femelle la réponse surré-

TABLEAU I.

Corticostéroïdes plasmatiques et acide ascorbique surrénalien en fonction du logarithme de la dose d'ACTH.

Rats hypophysectomisés.	Nombre d'animaux.	Poids du corps.	Corticostérone plasmatique (μg/100 ml).	Acide ascorbique (μg/100 mg de tissu).
♂ ACTH 0,25 mU........	4	160 ± 8	20,80 ± 2,42	336,75 ± 16,70
♂ ACTH 0,50 mU........	4	157 ± 8	31,20 ± 2,04	295,00 ± 3,11
♂ ATCH 1,00 mU........	4	161 ± 10	46,55 ± 4,37	231,75 ± 16,83

Analyse de variance et étude des courbes de régression.
Corticostérone plasmatique.

Source de variation.	DL.	Carré moyen.	F.
Variation entre groupes.............	2	671,2	17,26
Variation due à la régression.......	1	1 326,1	34,11
Déviation depuis la régression......	1	16,3	<1
Erreur............................	9	38,8	-

$F_{0,05} = 5,12$; $F_{0,01} = 10,56$.

Acide ascorbique surrénalien.

Variation entre groupes.............	2	11 179	14,35
Variation due à la régression.......	1	22 050	28,31
Déviation depuis la régression......	1	308	<1
Erreur............................	9	778,78	-

$F_{0,05} = 5,12$; $F_{0,01} = 10,56$

TABLEAU II.

Corticostéroïdes plasmatiques.

Rats hypophysectomisés.	Nombre d'animaux.	Poids du corps.	Corticostérone plasmatique (μg/100 ml).
♂ Témoins................	5	174 ± 5	12,20 ± 1,24
♂ ACTH 0,4 mU..........	5	184 ± 7	38,60 ± 2,25
♂ ACTH 0,8 mU..........	5	188 ± 5	44,20 ± 4,98
♀ Témoins................	5	169 ± 5	14,00 ± 0,95
♀ ACTH 0,4 mU..........	5	180 ± 6	42,80 ± 2,87
♀ ACTH 0,8 mU..........	5	173 ± 5	61,60 ± 6,43

Analyse de variance et étude des courbes de régression.

Source de variation.	DL.	Carré moyen.	F.
Variation entre groupes................	5	1 824,92	26,79
Comparaison ♂ contre ♀............	1	456,3	6,70
Comparaison ACTH contre témoins....	1	7 571,3	111,10
Interaction sexe et ACTH............	1	135,0	1,98
Régression linéaire..................	1	744,2	10,90
Non-parallélisme....................	1	217,8	3,20
Erreur...............................	24	68,12	-

$F_{0,05} = 4,26$; $F_{0,01} = 7,82$.

TABLEAU III.

Acide ascorbique surrénalien.

Rats hypophysectomisés.	Nombre de mesures.	Acide ascorbique (μg/100 mg de tissu).
♂ ACTH 0,4 mU	4	300,00 ± 8,27
♂ ACTH 0,8 mU	4	242,50 ± 15,56
♀ ACTH 0,4 mU	4	309,25 ± 8,01
♀ ACTH 0,8 mU	4	276,50 ± 12,07

Analyse de variance et étude des courbes de régression.

Source de variation.	DL.	Carré moyen.	F.
Variation entre groupes	3	3 542,67	6,803
Comparaison ♂ contre ♀	1	1 870,56	3,59
Régression linéaire	1	8 145,06	15,64
Non-parallélisme	1	612,56	1,18
Erreur	12	520,75	-

$F_{0,05} = 4,49$; $F_{0,01} = 8,53$.

nalienne varie proportionnellement au logarithme de la dose d'ACTH injectée; le sexe ne modifie pas la pente de la courbe de réponse à l'ACTH; enfin, réponse à la question principale que nous avions posée au début de ce travail : il existe une différence significative des taux de corticostérone plasmatique libre entre mâle et femelle en réponse à l'injection d'ACTH, la surrénale femelle répondant plus que la surrénale mâle. Tableau III : (*mesure des concentrations surrénaliennes en acide ascorbique*) : il y a une régression linéaire hautement significative; le sexe ne modifie pas la pente de la courbe de réponse à l'ACTH; par contre, la comparaison des résultats obtenus chez mâle et femelle montre une différence non significative.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS. — Ces résultats montrent tout d'abord que le Rat de souche Wistar et d'élevage français a une réactivité corticosurrénalienne entièrement satisfaisante aux doses classiques d'ACTH (0,15 à 0,60 milliunité d'ACTH, USP Standard pour 100 g de poids corporel), qu'on mesure les corticoïdes plasmatiques ou l'acide ascorbique surrénalien. Dans toutes ces études fonctionnelles de l'axe hypophyse-surrénale, les protocoles expérimentaux établis antérieurement ([3]) chez le Rat Sprague-Dawley sont donc parfaitement utilisables.

Les différences observées quant à la réponse surrénalienne entre animaux mâles et femelles soumis au stimulus non spécifique d'une agression ([2]), ([6]) se retrouvent ici, après hypophysectomie, quand on injecte des doses identiques d'ACTH. Il semble donc bien que cette différence *fonctionnelle* du système hypophysosurrénalien en fonction du sexe soit, en tout ou partie, expliquée par une plus grande sensibilité à l'ACTH de la cellule corticosurrénalienne femelle quand on la compare à son homologue mâle.

Ces résultats ne permettent pas de savoir si cette plus grande réactivité de la surrénale femelle est due à une action directe des hormones ovariennes sur les systèmes enzymatiques de la cellule corticale, ou s'il s'agit d'une caractéristique génétique du tissu surrénalien femelle. Cette dernière hypothèse apparaît en fait peu vraisemblable car l'hypersensibilité de la corticosurrénale femelle n'apparaît qu'à la puberté ([4]), ([7]) et, montre en outre des fluctuations avec les phases du cycle ovarien ([2]). Il semble donc bien qu'il s'agisse là d'un effet direct de l'œstrogène au niveau du parenchyme surrénalien. Divers autres mécanismes étudiés récemment par Yates et collaborateurs ([8]), ([9]), Kitay ([6]), ne semblent pas capables d'expliquer les résultats rapportés ici; nous avons d'ailleurs montré ([3]), ([12]) que la mesure des corticostéroïdes plasmatiques libres 15 mn après l'injection d'ACTH représente une image vraie de la capacité sécrétoire de la surrénale à ce même temps, les facteurs de conjugaison hépatiques n'introduisant pas d'erreur sensible dans un délai aussi court. Par contre, pour expliquer la plus grande sensibilité de la femelle au stress non spécifique, il resterait à établir, en plus de l'effet direct des œstrogènes sur la réponse corticosurrénalienne à l'ACTH que nous venons de démontrer, s'il n'y aurait pas aussi une action de l'œstrogène sur la sécrétion hypophysaire d'ACTH, effet soit transhypothalamique, soit directement au niveau du parenchyme hypophysaire. Un travail déjà ancien de Gemzell ([10]) concluait à une action de l'œstrogène sur la sécrétion antéhypophysaire d'ACTH; les conclusions de cet auteur ne peuvent d'ailleurs pas être acceptées sans réserve du fait de l'imprécision des protocoles expérimentaux rapportés (l'activité adrénocorticotrope d'un extrait plasmatique sans preuve d'un parallélisme des réponses à celles produites par l'ACTH ne signifie pas obligatoirement qu'on mesure l'ACTH circulant). Les résultats enregistrés ici montrent une fois de plus que les réponses observées avec la mesure des corticoïdes plasmatiques et surrénaliens ne sont pas toujours en accord avec ceux obtenus par la mesure des concentrations de l'acide ascorbique surrénalien ([11]) : il s'agit vraisemblablement d'une différence de sensibilité des deux méthodes, comme nous l'avons signalé antérieurement ([3]).

([1]) R. Courrier, M. Baclesse et M. Marois, *J. Physiol.*, 54, 1953, p. 327.
([2]) E. Sakiz, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1191.
([3]) R. Guillemin, G. W. Clayton, J. D. Smith et H. S. Lipscomb, *Endocrinology*, 63, 1958, p. 349.
([4]) E. Sakiz, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2237.
([5]) R. Guillemin, G. W. Clayton, J. D. Smith et H. S. Lipscomb, *J. Lab. Clin. Med.*, 53, 1959, p. 830.
([6]) J. L. Kitay, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 818.
([7]) D. Gompertz, *J. Endocrinol.*, 17, 1958, p. 107.
([8]) D. W. Glenister et F. E. Yates, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 747.
([9]) J. Urquhart, F. E. Yates et A. L. Herbert, *Endocrinology*, 64, 1959, p. 816.
([10]) C. A. Gemzell, *Acta endocrinol.*, 11, 1952, p. 221.
([11]) C. Mialhe-Voloss et F. Stutinsky, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1848.
([12]) R. Guillemin, C. Fortier et H. S. Lipscomb, *Endocrinology*, 64, 1959, p. 310.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*

ÉCONOMIE RURALE. — *L'épizootie aphteuse, son éradication.* Note (*) de M. **Gaston Ramon**.

L'usage dans la lutte contre l'épizootie aphteuse du système qui repose sur l'application stricte des règlements sanitaires et sur l'abattage des animaux malades ou contaminés ayant été ordonné officiellement en automne 1960 dans les 18 départements de l'Est de la France et donnant des résultats favorables, il y a lieu d'insister afin qu'il soit étendu à l'ensemble des départements français.

En 1951, commençait en Europe une épizootie de fièvre aphteuse qui pendant des années allait ravager le bétail européen et plus particulièrement le bétail français.

Nous avons suivi, pour ainsi dire jour après jour, la marche de cette épizootie et par de nombreuses Notes [1] nous avons tenu au courant de son évolution, l'Académie des Sciences.

Nous avons comparé cette évolution à celle des épizooties précédentes et nous avons étudié les principaux moyens de lutte employés, à savoir d'une part le système qui repose sur l'application stricte des règlements sanitaires et spécialement sur la pratique de l'abattage des animaux atteints de fièvre aphteuse ou suspects de contamination et, d'autre part, l'utilisation de la vaccination spécifique.

Posant en principe que dans la lutte contre les maladies épizootiques, on doit tenir compte non seulement des données fournies par l'expérimentation au laboratoire mais encore et surtout des résultats épidémiologiques recueillis sur le terrain et examinant précisément les résultats obtenus lors des épizooties antérieures et dès les premiers temps de l'épizootie aphteuse régnante, nous avons été rapidement convaincu que, dans l'état actuel de nos connaissances, seul le système basé sur l'application des règlements sanitaires et de l'abattage, complété ou non par la vaccination, pouvait conduire à l'éradication de l'épizootie aphteuse.

C'est, en effet, en appliquant rigoureusement ce système dans le passé et dès le début de l'apparition sur son sol de la fièvre aphteuse ayant éclaté en 1951 en Allemagne, que la Grande-Bretagne a pu, sans faire usage de la vaccination, lutter victorieusement contre l'épizootie.

Un autre exemple tout à fait démonstratif de la grande valeur du système de l'abattage nous a été fourni par ce qui s'est passé en Suède. En décembre 1951, janvier et février 1952, en l'espace de quelques semaines, la Suède, à l'instigation de son Service vétérinaire, n'a pas hésité à abattre 30 000 animaux répartis dans 835 foyers aphteux; elle a été pratiquement débarrassée de la fièvre aphteuse puisqu'un seul foyer a été signalé en janvier 1953, un autre en mars 1954; ces deux foyers ont été tout de suite éteints par l'abattage des quelques animaux qu'ils renfermaient.

C'est grâce au système de l'abattage (*stamping out*) et à des mesures sanitaires très sévères, à l'exclusion totale de la vaccination, que le Canada a pu, au commencement de l'année 1952, éliminer très rapidement la fièvre aphteuse qui, venant d'Europe, y avait provoqué 29 foyers et menaçait de l'envahir. Aucun retour offensif n'a été signalé depuis cette époque. En se protégeant ainsi d'une épizootie envahissante, le Canada a du même coup préservé les États-Unis d'une calamité sans précédent pour l'élevage de ce pays.

Bien qu'enclin à donner la préférence dans la lutte contre la fièvre aphteuse à la vaccination, étant donné que le procédé d'immunisation en usage était basé sur les principes immunologiques que nous avons institués (principe des anatoxines et des vaccins anavirulents, principe des substances adjuvantes et stimulantes de l'immunité) (2) et tout en admettant la possibilité pour un vaccin anti-aphteux bien préparé et bien contrôlé, de conférer aux animaux pris individuellement, un certain degré d'immunité, nous avons été très vite persuadé, devant les faits, que la vaccination se montre inefficace contre l'*épizootie aphteuse*, en raison du peu de durée de l'immunité qu'elle est capable de procurer et de son inaptitude à faire disparaître le virus chez les animaux qui en sont porteurs et qui contribuent à propager le contage aphteux. Utilisée, en France, comme moyen principal de lutte contre la fièvre aphteuse, sans le système de l'abattage, la vaccination n'a pu et ne peut arrêter l'évolution de l'épizootie. Elle n'a pu, seule, faire disparaître un état enzootique même limité et assurer la prophylaxie générale de la fièvre aphteuse.

Quoique depuis 1952, nous ayons sans cesse recommandé dans nos Communications devant l'Académie des Sciences et dans de très nombreuses publications (3), la mise en pratique, en France, du système de l'abattage, notre pays s'est borné à utiliser jusqu'à l'automne 1960, la méthode de vaccination seule, aussi a-t-il fait, à ses dépens, la démonstration de l'incapacité de cette méthode à réaliser seule l'éradication de la fièvre aphteuse, aussi a-t-il été profondément infecté par le virus aphteux. A la fin de l'année 1958, on avait enregistré au total en France plus de 450 000 foyers aphteux (fermes, exploitations) représentant des millions d'animaux malades ou contaminés. On pouvait évaluer à cette date à plus de 300 milliards (de francs anciens) les pertes entraînées en France par l'épizootie aphteuse (mortalité, amaigrissement des animaux, avortements, diminution de la production du lait, etc.). A ces pertes, il faut ajouter celles dues à l'entrave mise aux exportations de notre bétail vers les pays voisins ou lointains. A la même époque, en Grande-Bretagne, par exemple, où le système de l'abattage est appliqué intégralement, sans vaccination, il y avait eu à peine 1 000 foyers aphteux et les frais occasionnés par la fièvre aphteuse, y compris les indemnités aux propriétaires des animaux abattus, n'ont pas atteint 10 millions de livres sterling (soit moins de 15 milliards de francs anciens).

En 1959, il a été signalé en France 6 198 foyers nouveaux de fièvre aphteuse (bien que 6 millions de bovidés aient été vaccinés) et 7 664 foyers nouveaux en 1960. Si l'on compare dans divers départements le pourcentage des animaux de l'espèce bovine vaccinés en 1959 et le nombre des foyers aphteux enregistrés pendant cette année-là, on constate qu'il n'y a, en général, guère de rapports entre eux. Ainsi, dans le département de Meurthe-et-Moselle où 70 % des animaux ont été vaccinés on a signalé seulement 20 foyers; par contre, dans le département de l'Aveyron où également 70 % des animaux ont été vaccinés, il a été enregistré 302 foyers. Dans les départements du Jura, du Bas-Rhin et de la Seine-Maritime où 60 % des bovins ont été vaccinés, il a été notifié respectivement 72, 74 et 437 foyers.

En dépit de l'inertie des Pouvoirs publics concernant la mise en œuvre du système de l'abattage, nous avons inlassablement poursuivi nos interventions en faveur de l'application de ce système et de sa généralisation, en faveur de l'organisation rationnelle de la lutte contre le fléau aphteux, les Notes successivement présentées devant l'Académie des Sciences, nos nombreuses publications, faites dans divers recueils, portent témoignage de nos efforts.

Dans notre Note à l'Académie des Sciences en date du 2 septembre 1957, en particulier, nous exprimions l'espoir : *que dès que les circonstances le permettront, c'est-à-dire dès que dans l'ensemble des départements, il n'existera plus qu'un petit nombre de foyers aphteux et sans attendre une nouvelle vague épizootique, le système de l'abattage soit appliqué à bon escient et dans toute la France* et obtienne le même succès qu'en Grande-Bretagne, en Suède, en Suisse, au Canada et dans le département français du Finistère qui, grâce à l'heureuse initiative du Docteur Pérus, directeur des Services vétérinaires de ce département, a montré la voie à suivre dans la pratique.

Nous l'avons déclaré, à maintes reprises, grâce à l'abattage systématique *soit lors de l'éclosion des premiers foyers de fièvre aphteuse, soit au déclin d'une épizootie, au fur et à mesure qu'apparaissent de nouveaux foyers*, on supprime le virus aphteux, on empêche sa multiplication, on évite la formation des porteurs et des vecteurs du virus et la propagation de la fièvre aphteuse dans le pays où elle a éclos et vers les pays voisins, on s'oppose à sa réapparition.

Rappellerons-nous que c'est grâce à un système identique à celui utilisé avec succès par différents pays pour lutter contre la fièvre aphteuse que l'Europe a su se défendre, depuis plus de quarante années, contre la *peste bovine*. C'est encore grâce à un système analogue que diverses nations ont éliminé, totalement ou presque, la *tuberculose bovine*. Il en est ainsi du Danemark et des autres États scandinaves, des Pays-Bas, de la Suisse, de la Belgique, des États-Unis, etc. Le pays de Pasteur n'est pas encore de ceux-là, malgré les louables efforts entrepris depuis quelques années.

Cependant, à la date du 27 août dernier, le Ministre de l'Agriculture a pris un Arrêté ordonnant en dehors de la vaccination plus ou moins régulièrement pratiquée, l'abattage systématique de tous les animaux atteints de fièvre aphteuse ou contaminés, dans 18 départements de l'Est de la France. Et déjà les résultats favorables de cette mesure se font sentir.

En effet, il y eut en France 7 664 foyers nouveaux en 1960, soit en moyenne 637 par mois. Par contre en 1961, il n'a été enregistré que 1 030 foyers nouveaux jusqu'au 15 mai, soit 228 par mois.

Le nombre des départements dans lesquels sont apparus des foyers nouveaux a été en moyenne de 55 pour chacune des sept premières quinzaines de 1961, de 40 pour la seconde quinzaine d'avril et de 28 pour la première quinzaine de mai.

Dans la deuxième quinzaine d'avril il n'a été constaté, dans les 18 départements de l'Est soumis au système de l'abattage, qu'un seul foyer (en Haute-Savoie) et aucun dans la première quinzaine de mai.

Dans notre Note à l'Académie des Sciences du 5 septembre 1960 qui annonçait l'Arrêté instituant la pratique du système de l'abattage dans 18 départements, nous formulions le souhait que ce système soit judicieusement mis en œuvre (et les Règlements de police sanitaire rigoureusement appliqués) et qu'il soit étendu à l'ensemble des départements.

Maintenant que la mesure prise commence à porter ses fruits et que l'épizootie aphteuse tend vers son déclin, *nous insistons afin que le système de l'abattage soit généralisé dans la France entière.*

Nous exprimons à nouveau l'espoir de voir notre pays tirer grand profit du système de lutte contre la fièvre aphteuse, que nous avons sans cesse recommandé depuis dix ans, pour la sauvegarde de son cheptel et pour l'amélioration de son Économie rurale et générale.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) G. Ramon, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 777, 1010 et 1106; 235, 1952, p. 333; 238, 1954, p. 975; 239, 1954, p. 629; 240, 1955, p. 1173; 241, 1955, p. 839; 242, 1956, p. 1937; 244, 1957, p. 275; 245, 1957, p. 913; 251, 1960, p. 1108.

(2) O. Waldmann, l'un des auteurs de la mise au point de la vaccination anti-aphteuse s'exprimait ainsi en 1938 : « Les recherches de Vallée Carré et Rinjard (1926-1929) s'inspiraient manifestement des travaux de Ramon sur l'anatoxine diphtérique (O. Waldmann, *Deutsche Tier. Woch.*, 46, 1938, p. 569 et *IVe Congrès de Pathologie comparée*, Rome, 1939).

(3) *Voir* la liste de nos publications sur ce sujet dans notre Ouvrage *Quarante années de Recherches et de Travaux*, Paris, 1957, et *Bull. Off. internat. des Épizooties*, 47, 1957, p. 156 et suiv.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *La droite projective quaternionienne et les transformations de Study-Pimiä.* Note (*) de M. **Roger Pernet**, présentée par M. René Garnier.

Sur une droite projective quaternionienne, Pimiä a introduit une correspondance entre transformations homographiques à droite et à gauche. On interprète et complète ces résultats grâce à la notion de point bilatère, relative à des algèbres de quaternions généralisés.

1. Study, dans ses travaux de Géométrie sphérique ([1]), ([2]), utilisa systématiquement les transformations homographiques sur une droite projective quaternionienne. Plusieurs auteurs, notamment S. Wachs ([3]), ont étudié plus généralement les transformations homographiques d'un espace projectif quaternionien; mais ces recherches se rapportaient à des transformations homographiques à droite ou à gauche, le produit quaternionien n'étant pas commutatif.

Continuant les travaux de Study, Pimiä ([4]) associa une transformation homographique à gauche à chaque transformation homographique à droite de points unilatères projectifs (pour les quaternions ordinaires); on indique ici comment une telle correspondance peut être précisée et généralisée.

2. Soit S une algèbre cyclique de rang 4 sur son centre K, corps de caractéristique nulle ([5]). Les lettres romaines désignent des éléments de S. Si $A \in S$, NA est la norme de A; $\overline{A}$ est le conjugué de A.

On utilise les lemmes suivants :

I. *Pour que* $AX = 0$ (*resp.* $XA = 0$), *avec* $A \neq 0$ *et* $NA = 0$, *il faut et il suffit que :* $X = \overline{A}R$ (*resp.* $X = R\overline{A}$), R *pouvant prendre une infinité de valeur distinctes, telles que* $NR = 0$.

II. $AD = BC$ *et* $NB\, ND = 0$ *impliquent* $A = BL$, $C = LD$.

III. $AD = BC$, $NB = 0$ *et* $\overline{B}A \neq 0$ *impliquent* $AD = BC = 0$.

IV. *Si* $\overline{A}B \neq 0$ *et* $NA = NB = 0$, *tout quaternion* $M \neq 0$ *peut s'écrire* $AX + BY$ (*ou* $XA + YB$), *avec* $NXY \neq 0$.

V. $AD = BC = 0$ *et* $A\overline{B} \neq 0$, $C\overline{D} \neq 0$ *impliquent* $D = \overline{A}U$, $C = \overline{B}U$.

3. Droite projective quaternionienne. — Les couples ordonnés (A_1, A_2) d'éléments de S sont répartis en classes, selon la relation d'équivalence R_d :

$$(A_1, A_2) \sim (A'_1, A'_2) \quad \text{si} \quad A'_1 = A_1 U, \quad A'_2 = A_2 U, \quad NU \neq 0.$$

La relation $A_1 \overline{A}_2 = 0$ est compatible avec R_d.

Un *point à droite* est une classe suivant R_d vérifiant la condition

(1) $$A_1\overline{A}_2 \neq 0 \quad \text{si} \quad NA_1 = NA_2 = 0.$$

L'un quelconque des couples (A_1, A_2) est appelé « système de coordonnées homogènes » ou « indicateur » du point.

De même on définit l'équivalence R_g :

$$(A_1^\star, A_2^\star) \sim (A_1'^\star, A_2'^\star) \quad \text{si} \quad A_2'^\star = VA_1^\star, \quad A_2'^\star = VA_2^\star, \quad NV \neq 0;$$

d'où la notion de *point à gauche*.

Un point bilatère est l'ensemble d'un point à droite et d'un point à gauche, dont les indicateurs respectifs (A_1, A_2) et $(A_1^\star, A_2^\star)$ vérifient la relation

(2) $$A_1^\star A_2 - A_2^\star A_1 = 0 \quad \text{compatible avec } R_d \text{ et } R_g.$$

Un point bilatère est déterminé de façon unique par son point à droite ou son point à gauche [si $A_1\overline{A}_2 = NA_1 = NA_2 = 0$, la relation (2) fait correspondre à la classe suivant R_d une infinité de classes suivant R_g : c'est l'origine de la condition restrictive (1) pour la notion de point.]

L'ensemble des points bilatères est dit « *droite projective quaternionienne* » ou en abrégé d. p. q.

4. Transformations de Study de la d. p. q. — a, b, c, d étant des quaternions fixes, la condition (1) et la relation d'équivalence R_d sont conservées par la transformation $\mathfrak{T}$:

$$A_1' = aA_1 + bA_2, \quad A_2' = cA_1 + dA_2 \quad \text{si} \quad Nad - a\bar{c}.d\bar{b} - b\bar{d}.c\bar{a} + Nbc \neq 0$$

(nabla de $\mathfrak{T}$). Cette transformation est une application bijective de l'ensemble des points à droite sur lui-même.

Même remarque pour les points à gauche et la transformation $\mathfrak{T}^\star$:

$$A_1'^\star = A_1^\star a^\star + A_2^\star b^\star, \quad A_2'^\star = A_1^\star c^\star + A_2^\star d^\star.$$

Pour qu'un couple de transformation $(\mathfrak{T}, \mathfrak{T}^\star)$ conserve la relation (2) il faut et il suffit que

$$a^\star c - c^\star a = b^\star d - d^\star b = 0, \quad b^\star c - d^\star a = c^\star b - a^\star d \in K.$$

Ces conditions déterminent de façon unique le couple $\mathfrak{T}, \mathfrak{T}^\star$, par la transformation à droite $\mathfrak{T}$ ou par la transformation à gauche $\mathfrak{T}^\star$. Le couple $(\mathfrak{T}, \mathfrak{T}^\star)$ est dit « homographie de la d. p. q. De même, une anti-homographie est un couple d'applications bijectives de l'ensemble des points à droite sur celui des points à gauche.

5. Fonctions de Study-Pimiä. — Elles sont relatives à des paires ou à des quadruples de points bilatères. Soit $(\mathfrak{A}, \mathfrak{A}^\star)$ un point bilatère dont le point à droite $\mathfrak{A}$ (resp. à gauche $\mathfrak{A}^\star$) a pour indicateur $(A_1\, A_2)$ (resp. $A_1^\star\, A_2^\star$); $(\mathfrak{B}, \mathfrak{B}^\star)$, $(\mathfrak{C}, \mathfrak{C}^\star)$, $(\mathfrak{D}, \mathfrak{D}^\star)$ désignent trois autres points bilatères.

On pose

$$\Gamma(\mathfrak{A}^*, \mathfrak{B}) = A_1^* B_2 - A_2^* B_1, \qquad \bar{\Gamma}(\mathfrak{B}, \mathfrak{A}^*) = \bar{B}_2 \bar{A}_1^* - \bar{B}_1 \bar{A}_2^* = \overline{\Gamma(\mathfrak{A}^*, \mathfrak{B})};$$

$$\Pi(\mathfrak{A}^*, \mathfrak{B}^*, \mathfrak{C}, \mathfrak{D}) = \Gamma(\mathfrak{A}^*, \mathfrak{C}).\bar{\Gamma}(\mathfrak{C}, \mathfrak{B}^*).\Gamma(\mathfrak{B}^*, \mathfrak{D}).\Gamma(\mathfrak{D}, \mathfrak{A}^*)$$

$$D(\mathfrak{A}^*, \mathfrak{B}^*, \mathfrak{C}, \mathfrak{D}) = \Pi(\mathfrak{A}^*, \mathfrak{B}^*, \mathfrak{C}, \mathfrak{D})[N(\Gamma(\mathfrak{A}^*, \mathfrak{D}).\Gamma(\mathfrak{B}^*, \mathfrak{C}))]^{-1}.$$

La fonction D généralise le rapport anharmonique de quatre points sur une droite réelle ou complexe : D ne dépend pas des indicateurs choisis pour définir les quatre points et demeure invariante dans une transformation homographique de points bilatères.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) E. Cartan, *Leçons sur la géométrie projective complexe*, Paris, 1931.

(2) Study, *Math. Z.*, 18, 1923, p. 55-86 et 201-229; 21, 1924, p. 45-71 et 174-194.

(3) S. Wachs, *Essai sur la géométrie projective quaternionienne* (*Thèse, Paris*, 1936).

(4) Pimiä, *Abbildung der Lieschen Kugelgeometrie*, Ac. Sc. Finlande, 1941.

(5) Deuring, *Algebren*, Leipzig, 1935.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Chaîne d'amplification pour anémomètre à fil chaud.* Note (*) de MM. **Jacques Tacussel, Jean Mathieu** et **Michel Ailloud**, transmise par M. Henri Villat.

Une chaîne d'amplification à faible bruit de fond et large bande passante pour la mesure des caractéristiques turbulentes d'un écoulement par la méthode de l'anémomètre à fil chaud (méthode à intensité constante) a été étudiée, réalisée et expérimentée.

Dans les mesures de turbulence à faible niveau, dans les mesures de dérivées de signaux fluctuants et dans certaines combinaisons de signaux, on est gêné par le bruit de fond des amplificateurs. L'emploi de fils très fins, en nécessitant une compensation d'inertie thermique faible, pallie partiellement cet inconvénient, en en créant d'autres d'ordre mécanique ([1]),([2]),([3]), Nous avons donc essayé de construire un ensemble dont le bruit de fond soit aussi faible que possible, sans limiter pour autant l'étendue de la bande passante. La chaîne comprend trois parties :

1° un préamplificateur à transistors de gain 150 (*fig.* 1);

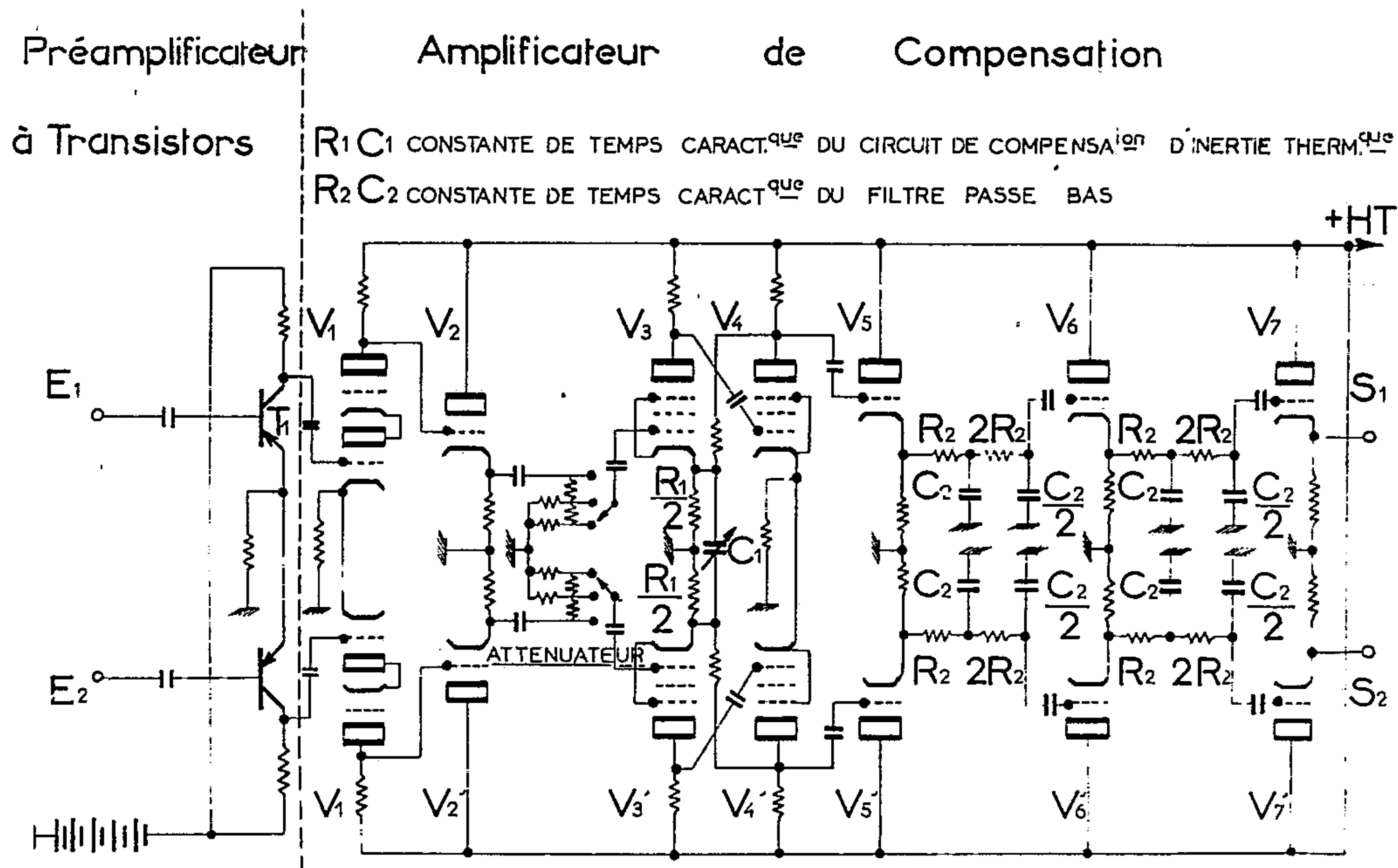


Fig. 1.

2° un amplificateur comprenant les circuits de compensation, d'atténuation et de réglage de la bande passante (*fig.* 1);

3° un amplificateur de puissance comportant les circuits de dérivation. La sortie s'effectue à basse impédance par un étage à charge cathodique susceptible d'alimenter par exemple, un voltmètre efficace à thermocouple.

La fréquence maximale transmise est de 100 kHz environ. Elle peut être limitée au moyen d'un filtre à 36, 22, 12 ou 6 kHz. La fréquence de coupure inférieure est 0,5 Hz. Le bruit de fond rapporté à l'entrée de la chaîne complète est inférieur à 0,2 μV pour une bande passante de 0,5 Hz à 12 kHz.

Le fil est placé dans un pont de résistances alimenté en courant continu par une alimentation régulée et filtrée (bruit de fond résiduel de 30 μV pour une tension de sortie de 100 V). Le réglage correct de la compensation d'inertie thermique s'effectue en superposant un courant rectangulaire au courant de chauffage du fil. La compensation est ajustable de 0 à 1 ms. L'amplificateur peut être connecté indifféremment aux bornes du fil lors

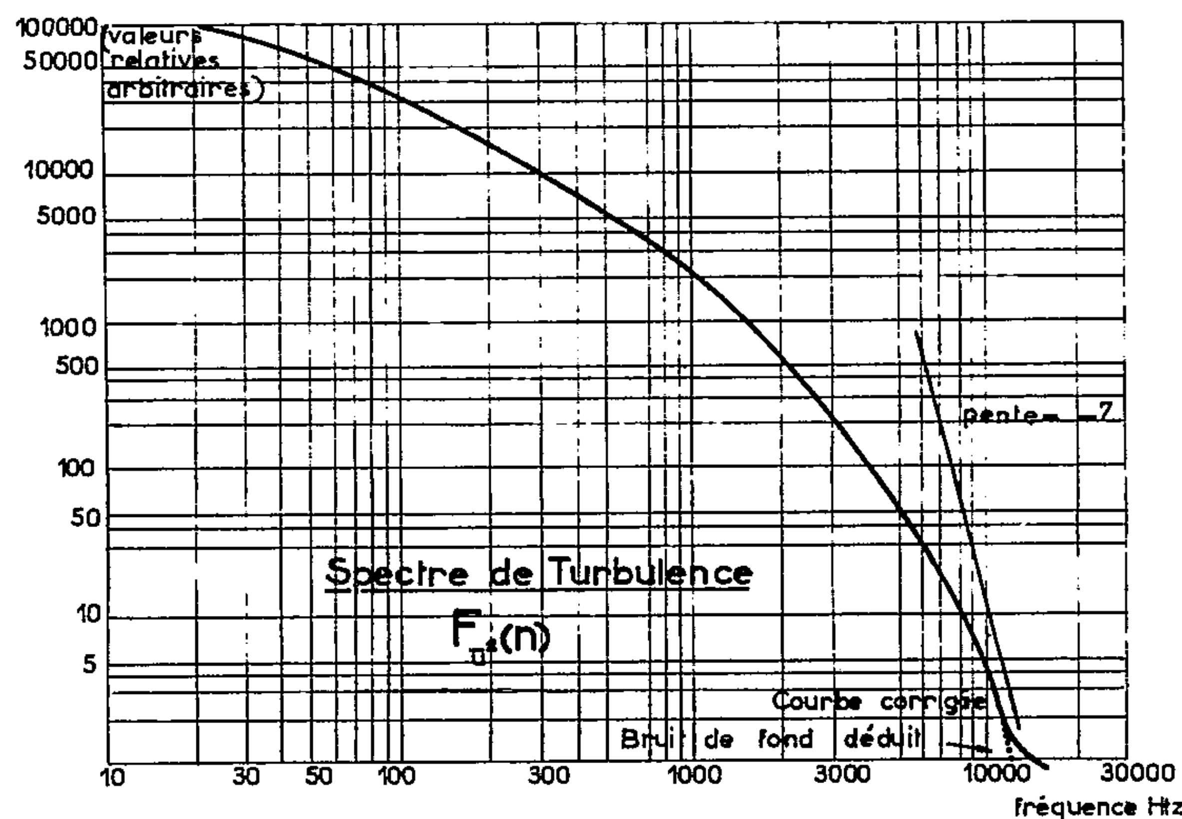


Fig. 2.

d'une mesure (signal à l'entrée de la chaîne asymétrique) ou aux bornes de la diagonale du pont pendant la compensation, afin d'accroître la sensibilité du réglage (signal à l'entrée de la chaîne symétrique).

Afin de donner une idée des possibilités de cet ensemble, nous l'avons expérimenté dans une soufflerie dont les niveaux de turbulence cinématiques et thermiques variables peuvent atteindre des valeurs minimales très faibles : $\sqrt{\overline{u^2}}/u = 0{,}2\ \%$ et $\sqrt{\overline{\theta^2}} = 0{,}065^{\circ}\text{C}$ (pour une température de 40°C environ correspondant à une élévation de température de 20° au-dessus de l'ambiance).

U désigne la vitesse moyenne et θ la fluctutation instantanée de température.

Dans le même but le spectre de la turbulence $F_{u^2}(n)$ (*fig.* 2) a été mesuré en aval d'une grille et d'un convergent de rapport de contraction 2 (préamplificateur hors circuit) pour une vitesse de 15 m/s avec un fil de 3 μ. L'expérience a alors montré que, pour ce niveau modéré

de turbulence : 7 %, le bruit de fond n'intervenait dans la mesure que pour des fréquences $n_1 > 10$ kHz, correspondant à des rapports de signaux

$$\frac{F_{u^2}(n_1)}{F_{u^2}(20)} < 2.10^{-4}.$$

	Conditions de mesure.	U (m/s).	Fil (μ).	I ch. (mA).	Turbulence (%).	$\sqrt{\overline{\theta^2}}$ (°C).	Préamplificateur.
I.	Turbulence cinématique minimale (convergent de rapport de contraction = 16).	33,8	6	100	0,24	–	En circuit
		35,7	6	100	0,23	–	
		31,1	3	35	0,25	–	
II.	Turbulence thermique dans les mêmes conditions que I.	18,3	3	10	–	0,067	En circuit
		18,3	3	12	–	0,068	
III.	Turbulence cinématique en aval d'une grille et d'un convergent (rapport de contraction = 2).	18,8	6	100	6,8	–	Hors circuit
		20,3	6	100	7,1	–	
IV.	Turbulence thermique dans les mêmes conditions que III.	13,5	6	20	–	0,16	En circuit

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) L. S. G. Kovasnay, *Development of turbulence-measuring equipment*, N. A. C. A., Report 1209, 1954.

(2) J. Tacussel, *Contribution à l'étude des amplificateurs de signaux continus*, *Thèse de doctorat*, n° 226, Université de Lyon, 1956.

(3) G. Comte-Bellot et J. Mathieu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3219.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Étude d'une représentation symétrique des lois de l'Électromagnétisme.* Note (*) de M. **Daniel Bayle**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une représentation symétrique [1] des lois de l'Électromagnétisme dans le cadre de la Relativité restreinte utilise, parallèlement aux notions de courant électrique et de potentiel magnétodynamique, les notions de courant magnétique et de potentiel électrodynamique, jouant le rôle d'artifices de calcul. Des formes différentielles extérieures étant associées aux diverses grandeurs de cette représentation, la théorie des formes harmoniques [2] induit dans le champ électromagnétique l'existence de composantes harmoniques alliant simultanément les caractères statique et dynamique, ou les caractères électrique et magnétique.

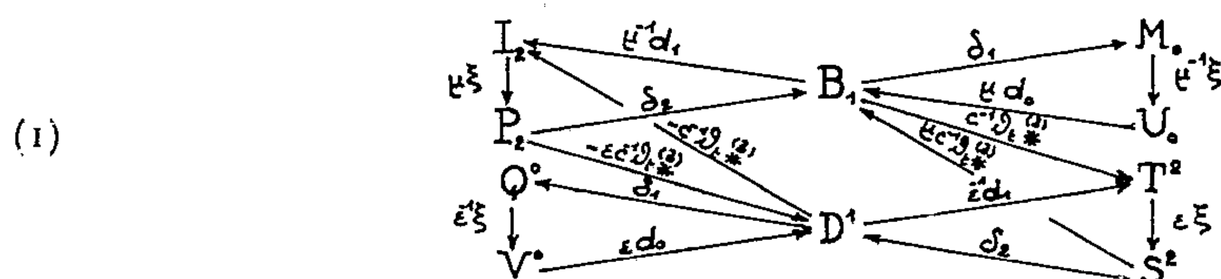
La notation employée est la notation classique de la théorie des formes différentielles [2], à ceci près que l'action de l'opérateur de dualité (noté $\overset{(m)}{\star}$ pour une variété de dimension m) sera indiquée par montée ou descente de l'indice numérique repérant le degré de la forme : ainsi, à une p-forme A^p est associée par dualité la $(m-p)$-forme $A_{m-p} = \overset{(m)}{\star} A^p$, et les formes A^p et A_{m-p} définissent des « courants » [3]. Les lois de l'Électromagnétisme sont formulées dans un système d'unités mixtes, pour des milieux matériels doués de propriétés diélectriques et magnétiques. Aux diverses grandeurs sont associés des tenseurs antisymétriques (pour lesquels les indices latins varient de 1 à 3, et les indices grecs de 1 à 4 ou de 1 à 2), puis des formes différentielles à support compact dans des 3- ou 4-variétés différentiables $\mathbf{V}^3$ ou $\mathcal{V}^4$.

Dans $\mathbf{V}^3$ munie de la métrique de l'espace ordinaire, on considère deux familles de plans orthogonaux $\mathbf{V}^2$ et $\tilde{\mathbf{V}}^2$ (homéomorphes localement aux « feuillets » de l'Électromagnétisme classique). Les plans de chacune de ces deux familles sont continûment recouverts par des droites $\mathbf{V}^1$ d'une part, $\tilde{\mathbf{V}}^1$ d'autre part, normales aux intersections de ces plans, et le produit topologique de $\mathbf{V}^2$ et $\tilde{\mathbf{V}}^1$, ou de $\tilde{\mathbf{V}}^2$ et $\mathbf{V}^1$ définit $\mathbf{V}^3$. Dans $\mathcal{V}^4$ munie de la métrique hyperbolique normale, on considère également deux familles de plans orthogonaux $\mathcal{V}^2$ et $\tilde{\mathcal{V}}^2$, tels que leur produit topologique définisse $\mathcal{V}^4$. Ces plans sont eux-mêmes recouverts par des droites $\mathcal{V}^1$ et $\tilde{\mathcal{V}}^1$. Les chaînes construites sur les ouverts de ces diverses variétés constituent les champs d'intégration des formes différentielles utilisées.

1. Dans $\mathbf{V}^3$ les équations classiques de l'Électromagnétisme sont rendues symétriques par l'introduction de courants magnétiques [2] et d'un second potentiel dynamique. Sur les variétés $\mathbf{V}^2$ sont intégrées des formes $-\mathcal{U}_0$, $\mathcal{H}_1$, $4\pi c^{-1}\mathcal{J}_2$, $\mathfrak{T}_2$, $\mathcal{B}_1 = \mu.\mathcal{H}_1$, $-4\pi\mathcal{M}_0$, associées respectivement au scalaire potentiel magnétostatique $(-\mathcal{U})$, au 1-vecteur champ magnétique $(\mathcal{H}^i)$, au 2-vecteur courant électrique local $(4\pi c^{-1}\mathcal{J}^{ij})$, au 2-vecteur potentiel magnétodynamique $(\mathfrak{T}^{ij})$, au 1-vecteur induction magnétique $(\mathcal{B}^i = \mu.\mathcal{H}^i)$, au scalaire masse magnétique $(-4\pi\mathcal{M})$.

Sur les variétés $\tilde{\mathbf{V}}^2$ sont intégrées de même des formes $-\mathcal{V}^0$, $\mathcal{E}^1$, $4\pi c^{-1}\mathcal{C}^2$, $\mathcal{S}^2$, $\mathcal{D}^1 = \varepsilon\mathcal{E}^1$, $-4\pi\mathcal{Q}^0$, associées respectivement au scalaire potentiel électrostatique ($-\mathcal{V}$), au 1-covecteur champ électrique ($\mathcal{E}_i$), au 2-covecteur courant magnétique local ($4\pi c^{-1}\mathcal{C}_{ij}$), au 2-covecteur potentiel électrodynamique ($\mathcal{S}_{ij}$), au 1-covecteur induction électrique ($\mathcal{D}_i = \varepsilon\mathcal{E}_i$), au scalaire charge électrique ($-4\pi\mathcal{Q}$).

Ces formes constituent respectivement des groupes additifs représentés par les majuscules U_0, H_1, I_2, P_2, B_1, M_0, pour les formes dont les champs d'intégration sont sur $\mathbf{V}^2$, et par les majuscules V^0, E^1, T^2, S^2, D^1, Q^0, pour celles dont les champs d'intégration sont sur $\tilde{\mathbf{V}}^2$. Sur ces groupes les lois de l'Électromagnétisme induisent les homomorphismes figurés sur le diagramme suivant, dans lequel d et δ désignent l'opérateur de différentiation extérieure et l'opérateur de codifférentiation extérieure, ∂_t l'opérateur de dérivation partielle par rapport au temps, ξ l'opérateur définissant les potentiels newtoniens.

(1) 

Par ailleurs l'étude de deux dualités simultanées, d'opérateurs $\overset{(2)}{\star}$ sur les 2-variétés $\mathbf{V}^2$ et $\tilde{\mathbf{V}}^2$, fait apparaître quatre homomorphismes nouveaux définis à partir des opérateurs $\overset{(1)}{\star}$ de dualité sur les 1-variétés $\mathbf{V}^1$ et $\tilde{\mathbf{V}}^1$ par les relations

$$(2)\qquad \begin{cases} -\varepsilon c^{-1}\partial_t\overset{(1)}{\star} : \ B_1 \to Q^0; & -\mu c^{-1}\partial_t\overset{(1)}{\star} : \ D^1 \to M_0; \\ \varepsilon\mu c^{-1}\partial_t\overset{(1)}{\star} : \ V^0 \to B_1; & \varepsilon\mu c^{-1}\partial_t\overset{(1)}{\star} : \ U_0 \to D^1. \end{cases}$$

Le diagramme (1) ainsi complété devient entièrement symétrique; il permet de retrouver les résultats de l'étude d'un Électromagnétisme classique non conservatif [4].

Un problème harmonique se pose (détermination de composantes des inductions $\mathcal{B}_1$ et $\mathcal{D}^1$ satisfaisant aux relations : $\Delta\mathcal{B}_1 = 0$, et $\Delta\mathcal{D}^1 = 0$). Du point de vue physique, ces composantes harmoniques sont douées simultanément du caractère dynamique et du caractère statique, donc ne rayonnent aucune énergie.

2. Dans $\mathcal{V}^4$ on est alors amené à distinguer des grandeurs dynamiques d'univers et des grandeurs statiques d'univers.

Considérant d'abord les grandeurs dynamiques d'univers, on définit dans $\mathcal{V}^4$ des formes φ^1, $\mathcal{F}^2$, $\mathcal{J}^1$, ψ^1, $\mathcal{G}^2$, $\mathcal{K}^1$, associées respectivement

au 1-vecteur potentiel magnétodynamique (φ^α, avec $\varphi^i = \mathcal{A}^i$, $\varphi^4 = 0$) au 2-vecteur de composantes $\mathcal{F}^{\alpha\beta}$ représentées par la matrice

$$\begin{bmatrix} 0 & \mathcal{B}_3 & -\mathcal{B}_2 & \mathcal{E}^1 \\ -\mathcal{B}_3 & 0 & \mathcal{B}_1 & \mathcal{E}^2 \\ \mathcal{B}_2 & -\mathcal{B}_1 & 0 & \mathcal{E}^3 \\ -\mathcal{E}^1 & -\mathcal{E}^2 & -\mathcal{E}^3 & 0 \end{bmatrix},$$

au 1-vecteur courant électrique ($4\pi c^{-1}\mathcal{J}^\alpha$, avec $\mathcal{J}^i = \mathcal{J}^i$, $\mathcal{J}^4 = 0$), au 1-covecteur potentiel électrodynamique (ψ_α, avec $\psi_i = \mathcal{S}_i$, $\psi_4 = 0$), au 2-covecteur de composantes $\mathcal{G}_{\alpha\beta}$ représentées par la matrice

$$\begin{bmatrix} 0 & \mathcal{D}_3 & -\mathcal{D}_2 & \mathcal{H}^1 \\ -\mathcal{D}_3 & 0 & \mathcal{D}_1 & \mathcal{H}^2 \\ \mathcal{D}_2 & -\mathcal{D}_1 & 0 & \mathcal{H}^3 \\ -\mathcal{H}^1 & -\mathcal{H}^2 & -\mathcal{H}^3 & 0 \end{bmatrix}.$$

au 1-covecteur courant magnétique ($4\pi c^{-1}\mathcal{K}_\alpha$, avec $\mathcal{K}_i = \mathcal{C}_i$, $\mathcal{K}_4 = 0$). Ces formes constituent des groupes additifs notés respectivement Φ_1, F_2, J_1, Ψ^1, G^2, K^1, sur lesquels sont induits les homomorphismes suivants :

(3)
$$\begin{array}{ccccccc}
J_1 & \xleftarrow{\ \delta_2\ } & G_2 & & F^2 & \xrightarrow{\ \delta_2\ } & K^1 \\
\downarrow{\scriptstyle \mu\xi} & & & \overset{(4)}{*} \times \overset{(4)}{*} & & & \downarrow{\scriptstyle \varepsilon\xi} \\
\Phi_1 & \xrightarrow{\ d_1\ } & F_2 & & G^2 & \xleftarrow{\ d_1\ } & \Psi^1
\end{array}$$

Les formes $-\mathfrak{U}_0$, $\mathcal{G}_1$, $-4\pi\mathcal{M}_0$, $-\mathcal{V}^0$, $\mathcal{F}^1$, $-4\pi\mathcal{Q}^0$, associées aux grandeurs statiques d'univers constituent également des groupes additifs U_0, G_1, M_0, V^0, F^1, Q^0 :

(4)
$$\begin{array}{ccccccc}
M_0 & \xleftarrow{\ \mu\delta_1\ } & G_1 & & F^1 & \xrightarrow{\ \varepsilon\delta_1\ } & Q^0 \\
\downarrow{\scriptstyle \mu^{-1}\xi} & & & \overset{(2)}{*} \times \overset{(2)}{*} & & & \downarrow{\scriptstyle \varepsilon^{-1}\xi} \\
U_0 & \xrightarrow{\ \mu d_0\ } & F_1 & & G^1 & \xleftarrow{\ \varepsilon d_0\ } & V^0
\end{array}$$

La représentation relativiste conduit donc à poser deux nouveaux problèmes harmoniques, impliquant dans les champs et inductions l'existence de composantes douées simultanément du caractère électrique et du caractère magnétique.

En l'absence de composantes harmoniques, les suites figurant horizontalement dans les diagrammes (1), (3), (4), sont exactes. L'homologie entre les « courants » et les chaînes formées sur les subdivisions polyédrales des variétés ([3]) permet alors de leur substituer des suites d'homologie ([5]).

(*) Séance du 29 mai 1961.

([1]) E. DURAND, *Revue générale d'électricité*, 64, 1955, p. 350.

([2]) A. LICHNÉROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Dunod, Paris, 1955, p. 169-189.

([3]) G. DE RHAM, *Variétés différentiables*, Hermann, Paris, 1955.

([4]) E. DURAND, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1862.

([5]) S. EILENBERG et N. STEENROD, *Foundations of algebraic Topology*, Princeton University Press, 1952.

RELATIVITÉ. — *Une interprétation géométrique du champ électromagnétique.* Note (*) de M. **Enrique Figueras**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'auteur aborde l'étude, suggérée par un résultat d'une Note antérieure, du « tenseur des premières courbures », $C_{\alpha\beta} = F_{\alpha\lambda} F^{\lambda}{}_{\beta}$, et trouve des conditions qui le caractérisent algébriquement.

1. Dans une Note antérieure ([1]), nous avons vu que, dans un champ électromagnétique pur, la répartition des valeurs de la première courbure c_1 des trajectoires de particules d'épreuve chargées issues d'un même point, est donnée par la formule (13) de cette Note, qu'on peut mettre sous la forme

$$c_1^2 = F_{\alpha\lambda} F^{\lambda}{}_{\beta} (ku^{\alpha})(ku^{\beta}), \tag{1}$$

où k est le rapport de la charge de la particule à sa masse et u^{α} le vecteur normé tangent à la trajectoire envisagée. Cette formule nous dit que c_1^2 est la forme quadratique du vecteur ku^{α} associé au tenseur symétrique

$$C_{\alpha\beta} = F_{\alpha\lambda} F^{\lambda}{}_{\beta}, \tag{2}$$

que nous appellerons le « tenseur des premières courbures » (t. de p. c.) du champ $F_{\alpha\beta}$. La formule (1) est aussi valable pour la trajectoire d'une particule chargée dans un schéma matière pure-champ électromagnétique et nous a suggéré d'étudier le tenseur $C_{\alpha\beta}$, afin de déterminer dans quelle mesure on peut le substituer au champ électromagnétique $F_{\alpha\beta}$.

Étant donné un t. des p. c. $C_{\alpha\beta}$, nous appellerons champ électromagnétique « associé à $C_{\alpha\beta}$ », tout $F_{\alpha\beta}$ dont $C_{\alpha\beta}$ soit le t. des p. c. Dans cette Note nous donnons des conditions qui caractérisent algébriquement un t. des p. c. et dans une prochaine publication nous déterminerons, dans le plus de cas possible, les champs $F_{\alpha\beta}$ associés à un t. des p. c.

2. Parfois, dans ce qui suit, il nous sera commode d'utiliser des « formes réduites » de $C_{\alpha\beta}$; dans ce cas, il s'agira toujours des expressions qu'on obtient en exprimant $F_{\alpha\beta}$ par les mêmes formes réduites que nous avons employées dans la Note mentionnée. Alors on a, dans le cas régulier,

$$C_{00} = -C_{11} = X^2, \qquad C_{22} = C_{33} = L^2,$$

les autres composantes nulles, et dans le cas singulier,

$$C_{00} = C_{33} = -C_{03} = X^2 > 0,$$

les autres composantes nulles.

Ces formes réduites nous donnent ensuite les valeurs suivantes des invariants ψ et $\Phi^{(2)}$, de tout possible $F_{\alpha\beta}$ associé à un tenseur symétrique $C_{\alpha\beta}$:

$$\psi = -\frac{1}{2} \operatorname{tr} C, \qquad \Phi^2 = 4\sqrt{|C|}, \tag{3}$$

tr C et | T | étant la trace et le déterminant du tenseur $C_{\alpha\beta}$. Donc, « les possibles $F_{\alpha\beta}$ associés au même $C_{\alpha\beta}$, sont ou tous réguliers ou tous singuliers, suivant qu'on a, resp., ou

$$\text{tr}^2 C + |C|^2 \neq 0 \quad \text{ou} \quad \text{tr}\, C = |C| = 0 \text{ »}. \tag{4}$$

Or, si l'on exprime le tenseur de l'impulsion-énergie de Maxwell $\tau_{\alpha\beta}$ en fonction de $C_{\alpha\beta}$, on obtient

$$\tau_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta} - \frac{\text{tr}\, C}{4} g_{\alpha\beta} \tag{5}$$

et l'on en déduit que « si tr C = o, en particulier, dans le cas singulier, le t. des p. c. coïncide avec le tenseur de Maxwell » et a donc toutes les propriétés de ce dernier.

3. Pour faire l'étude algébrique du t. des p. c., en un point x de la variété espace-temps V_4, d'abord nous envisageons comme séparés les deux cas que peut présenter $C_{\alpha\beta}$ suivant qu'il satisfasse à l'une ou à l'autre des deux conditions (4).

En prenant des formes réduites pour $C_{\alpha\beta}$, on trouve que « pour qu'un tenseur symétrique $C_{\alpha\beta}$ soit le t. des p. c. de champs $F_{\alpha\beta}$ réguliers, il faut et il suffit qu'il admette, par rapport à $g_{\alpha\beta}$, quatre valeurs propres réelles, dont deux soient égales et non positives et les deux autres égales et non négatives, et telles qu'à chaque valeur distincte lui corresponde un 2-plan de vecteurs propres, celui qui correspond à la valeur non négative étant orienté dans le temps. Si les deux valeurs distinctes sont $s \geqq 0$ et $-s' \geqq 0$, l'angle θ de la rotation duale des champs $F_{\alpha\beta}$ associés au $C_{\alpha\beta}$ est donné par la formule

$$\text{tg}^2\,\theta = \frac{\sqrt{\Delta} + \text{tr}\, C}{\sqrt{\Delta} - \text{tr}\, C} \qquad (\Delta = \text{tr}^2 C + \sqrt{|C|}) \tag{6}$$

et les composantes de ses formes réduites ont les valeurs $X = \pm\sqrt{s}$, $L = \pm\sqrt{s'}$, correspondant à chaque couple possible de ces valeurs une racine de l'équation (6) ». On en tire que $C_{\alpha\beta}$ est un tenseur symétrique dont la suite des diviseurs élémentaires de la matrice caractéristique est de la forme $(s - s_1)$, $(s - s_1)$, $(s - s_2)$, $(s - s_2)$; d'après une étude générale des tenseurs de cette forme, nous en avons déduit qu' « une condition nécessaire et suffisante pour que $C_{\alpha\beta}$ satisfasse aux conditions énoncées est qu'il satisfasse à l'équation tensorielle

$$C_{\alpha\lambda} C^{\lambda}{}_{\beta} - \frac{\text{tr}\, C}{2} C_{\alpha\beta} - \sqrt{|C|}\, g_{\alpha\beta} = 0, \tag{7}$$

avec les conditions

$$|C|^2 + \text{tr}^2 C \neq 0, \tag{8}$$

$$\begin{cases} |C| \geqq 0, \\ \text{il existe un } x^\alpha \text{ orienté dans le temps tel que } C_{\alpha\beta} x^\alpha x^\beta > 0 \text{ »}. \end{cases} \tag{9}$$

Des propriétés du tenseur de Maxwell dans le cas singulier, on sait [3] que « pour qu'un tenseur symétrique $C_{\alpha\beta}$ soit le t. des p. c. de $F_{\alpha\beta}$ singuliers,

il faut et il suffit qu'on puisse l'écrire dans la forme $C_{\alpha\beta} = X^2 l_\alpha l_\beta$, l^α étant un vecteur isotrope », ce qu'on peut exprimer en disant que « $C_{\alpha\beta}$ est caractérisé par l'équation (4)

$$C_{\alpha\lambda} C^{\lambda}{}_{\beta} = 0, \tag{10}$$

avec la condition

$$\text{il existe un } x^\alpha \text{ tel que } C_{\alpha\beta} x^\alpha x^\beta > 0. \text{ »} \tag{11}$$

Cela posé, on voit qu'on peut réunir, d'après (4), les formules (7), (8), (9) du cas régulier avec les formules (10), (11) du cas singulier et énoncer, qu'en général, « pour que $C_{\alpha\beta}$ soit un t. des p. c., il faut et il suffit qu'il satisfasse (7), avec la condition (9) ».

$C_{\alpha\beta}$ étant symétrique, (7) est un système de 10 équations différentes avec les 10 variables réelles $C_{\alpha\beta}$; mais ces équations ne sont pas indépendantes et l'on peut réduire le système à quatre équations indépendantes. Par exemple, si l'on choisit une base orthonormée, on peut substituer (7) par le système des quatre équations indépendantes

$$\text{(12)} \quad \begin{cases} C_{01} C_{02} C_{03} - C_{10} C_{12} C_{13} - C_{20} C_{21} C_{23} - C_{30} C_{31} C_{32} = 0, \\ 2(C_{0j}^2 + C_{0k}^2 + C_{ij}^2 + C_{ik}^2) = (C_{00} + C_{ii})(C_{00} + C_{jj} + C_{kk} - C_{ii}), \end{cases}$$

où les indices i, j, k sont tous différents et avec la condition que « si sont nulles les valeurs d'un des trois couples de la forme (C_{0i}, C_{jk}), sont aussi nulles les valeurs appartenant à au moins un autre couple de la même forme ». De ce résultat on tire que dans l'espace vectoriel des tenseurs symétriques l'ensemble des $C_{\alpha\beta}$ est de dim 6 (c'est-à-dire de la même dimension que l'ensemble des $F_{\alpha\beta}$).

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2143.

(2) Définis suivant le livre A. Lichnérowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(3) *Voir* l'Ouvrage antérieur.

(4) Cette équation m'a été indiquée par M. W. Kundt (Hamburg).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul en fonction du temps du nombre de porteurs minoritaires en excès, dans un semi-conducteur de dimensions finies, initialement soumis à une excitation uniforme.* Note (*) de M. **André Fortini**, Mme **Léone Gouskov** et M. **Maurice Teboul**, transmise par M. Louis Néel.

On calcule le nombre de porteurs minoritaires en excès, à l'instant t après l'excitation, se trouvant dans un semi-conducteur de type n. On suppose simplement l'excitation uniforme et la vitesse de recombinaison superficielle constante sur les faces.

1. *Introduction.* — Nous nous proposons de calculer le temps de recombinaison des paires électrons-trous hors d'équilibre dans un cristal semiconducteur de dimensions finies en tenant compte de la présence d'états de surfaces rapides ([1]), ([2]), ([3]). Dans un modèle à une dimension, l'effet de ces derniers se traduit par un courant de porteurs vers chacune des faces du cristal perpendiculaires à la coordonnée x, et dont l'intensité est proportionnelle à la densité des porteurs en excès au voisinage immédiat de la face correspondante. Les deux faces ont pour abcisse O et W. On suppose :

— que la densité en volume en excès, I, créée à l'instant $t = 0$ pendant un temps très court est uniforme. Si le cristal est excité optiquement, cela revient à dire que l'inverse de la constante d'absorption de la radiation utilisée est bien supérieure à W;

— que la vitesse de recombinaison superficielle s est la même sur les deux faces. En outre, le matériau est supposé suffisamment impur, par exemple de type n, de façon à limiter notre étude aux porteurs minoritaires.

Soient alors $p(x, t)$ la densité des porteurs en excès au point d'abcisse x, à l'instant t, D leur longueur de diffusion, τ_v la constante de temps de recombinaison en volume.

Considérons le milieu périodique, de période W, tel que dans chaque intervalle $[n\mathrm{W}, (n+1)\mathrm{W}]$ (n entier quelconque) les propriétés physiques soient identiques à celles du cristal considéré dans l'intervalle [O, W]. La densité $p(x, t)$ des porteurs à l'instant t en un point quelconque d'un tel milieu est une fonction périodique de x. A ce titre, elle est solution de l'équation de conservation suivante :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{p}{\tau_v} + \mathrm{D}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - 2s\sum_{n=-\infty}^{+\infty} p(x, t)\,\delta(x - n\mathrm{W}) + \mathrm{I}\,\delta(t). \tag{1}$$

Nous allons calculer le nombre total de porteurs en excès dans l'échantillon à l'instant t, soit P (t), tel que

$$\mathrm{P}(t) = \int_0^{\mathrm{W}} p(x, t)\,dx. \tag{2}$$

2. *Calcul de la fonction* P (t). — Soient $q^{(n)}$, les coefficients de $p(x, t)$ développée en série de Fourier. L'équation (1) est équivalente à

$$(3)\qquad q^{(n)}(t) = \left\{ e^{-\left[\frac{1}{\tau_\nu}+\frac{4\pi^2 D n^2}{W^2}\right]t} \right\} \star \left\{ \mathrm{I}\,\delta(t)\,\delta_{0,n} - \frac{2s}{W} p(0, t) \right\}$$

où le signe ★ indique le produit de convolution.

Par itération de la relation (3), on calcule $p(0, t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} q^{(n)}(t)$ en fonction de $p_0(0, t) = \mathrm{I}e^{-(t/\tau_\nu)}$, soit

$$(4)\quad p(0,t) = \{p_0(0, t)\} \star \left\{ \delta(t) + \ldots + \left(-\frac{2s}{W}\right)^m \left[e^{-\frac{t}{\tau_\nu}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{4\pi^2 D n^2}{W^2}t} \right]^{\star m} + \ldots \right\}.$$

Par suite, la relation (2) pourra s'écrire

$$(5)\qquad p(t) = W q^{(0)}(t) = p_0(t)\left[1 - \frac{2s}{W}\mathrm{U}(t)\right],$$

avec

$$(6)\qquad p_0(t) = \mathrm{IW}\, e^{-\frac{t}{\tau_\nu}},$$

$$(7)\qquad \mathrm{U}(t) = \{t\} \star \left\{ \delta(t) + \ldots + \left(-\frac{2s}{W}\right)^m \left[\theta_3\left(0 \,\middle|\, \frac{4\pi i D t}{W^2}\right)\right]^{\star m} + \ldots \right\},$$

$$(8)\qquad \theta_3\left(0 \,\middle|\, \frac{4\pi i D t}{W^2}\right) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{4\pi^2 D n^2}{W^2}t}.$$

La transformée de Laplace de P (t)/P_0 (t) est égale à

$$(9)\qquad y(t) = \left.\frac{P(t)}{P_0(t)}\right] \frac{1}{z} - \frac{2s}{W} \frac{1}{z^2\left(1 + \frac{s}{\sqrt{Dz}}\,\mathrm{th}\,\frac{1}{\sqrt{\frac{zW^2}{2D}}}\right)}.$$

Posons

$$(10)\qquad Z = \frac{z}{\alpha^2};\qquad T = \alpha^2 t;\qquad \alpha^2 = \frac{4D}{W^2};\qquad \gamma = \frac{SW}{2D}.$$

Il vient

$$(11)\qquad y\left(\frac{T}{\alpha^2}\right)\Big] \frac{1}{\alpha^2}\left[\frac{1}{Z} - \frac{\gamma}{Z^2} + \frac{\gamma^2}{Z^2(\gamma + \sqrt{Z}\,\mathrm{th}\,\sqrt{Z})}\right].$$

Les zéros de la fonction de Z égale à $\gamma + \sqrt{Z}\,\mathrm{th}\sqrt{Z}$ sont les nombres

$$(12)\qquad Z = -\nu_i^2,\qquad \text{avec}\quad \nu_i\,\mathrm{tg}\,\nu_i = \gamma.$$

En appliquant la forme généralisée du théorème du développement de Heaviside ([4]), il est aisé de voir que l'original de (11) est

$$(13)\qquad p(t) = \mathrm{IW}\, e^{-\frac{t}{\tau_\nu}} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{2\gamma^2}{\nu_i^2(\nu_i^2 + \gamma + \gamma^2)} e^{-\nu_i^2\alpha^2 t},$$

ν_0 étant la plus petite racine positive de l'équation $\nu \operatorname{tg} \nu = \gamma$.

Nous appliquerons dans une prochaine publication ce résultat à quelques cas simples.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) W. SHOCKLEY, *Electrons and holes in semiconductors*, D. Van Nosdrand Compagnie Inc., New York, 1950, p. 318 et suiv.

(2) J. P. MC KELVEY et R. L. LONGINI, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, p. 634.

(3) D. I. STEVENSON et R. J. KEYES, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 190.

(4) A. ANGOT, *Compléments de mathématiques*, Éditions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1957 (3e éd.), p. 533.

(*Institut d'Études nucléaires, Alger.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interaction quasi moléculaire entre deux noyaux légers.* Note (*) de M. **Marcel Demeur**, transmise par M. Frans van den Dungen.

Les conditions dans lesquelles un puits attractif peut être formé par la superposition de la répulsion coulombienne et de l'attraction nucléaire sont recherchées. La possibilité de formation d'états quasi moléculaire est limitée aux éléments légers et est favorisée par une déformation allongée.

L'étude expérimentale de la diffusion élastique et des réactions observées lors du bombardement du ^{12}C par du ^{12}C [1], a mis en évidence des états nucléaires d'un type nouveau, appelés quasi moléculaires. Ces états correspondraient à une configuration en haltères où les deux cœurs conserveraient leur individualité et où un certain nombre de neutrons assureraient la liaison; l'attraction d'origine nucléaire serait équilibrée par la répulsion coulombienne des cœurs. Vogt et McManus [2], ont proposé un modèle pour décrire cette nouvelle situation physique, modèle dans lequel la déformation allongée des ^{12}C joue un rôle essentiel. Nous examinons ici un modèle basé sur l'interaction de deux noyaux conservant leur individualité.

Les hamiltoniens des deux noyaux seront représentés par $H_1(\bar{x}_i)$ et $H_2(\bar{y}_j)$ où les coordonnées sont relatives à chacun des centres de masse; ces derniers sont séparés par $\overline{R}$. Le terme d'interaction $\sum_{i,j} V_{ij}(\bar{y}_j + \overline{R} - \bar{x}_i)$ sera scindé en le potentiel de répulsion coulombienne V_{cb} et la somme des interactions purement nucléaires : $\sum_{i,j} W_{ij}(\bar{y}_j + \overline{R} - \bar{x}_i)$. Notre but étant d'écrire l'équation d'onde pour la variable collective $\overline{R}$, nous prenons la moyenne de $H = H_1(\bar{x}_i) + H_2(\bar{y}_j) + T(\overline{R}) + V_{cb} + \sum_{i,j} W_{ij}$ pour un état « interne » des deux noyaux séparés. En toute généralité la fonction d'onde interne s'écrit : $\Phi = \sum_\lambda a_\lambda \Phi_{1\lambda}(\bar{x}_i)\Phi_{2\lambda}(\bar{y}_j)$; nous nous limiterons ici au premier terme $\Phi_{10}\Phi_{20}$ décrivant les états fondamentaux. Cette approximation est valable dans la mesure où les deux noyaux conservent effectivement leur individualité.

Dans l'hamiltonien collectif

$$(oo \mid H \mid oo) = E_{10} + E_{20} + T(\overline{R}) + (oo \mid V_{cb} \mid oo) + \sum_{i,j} (oo \mid W_{ij} \mid oo)$$

nous transformons le dernier terme en utilisant les facteurs de forme nucléaires [3]; cette méthode présente une analogie avec celle parfois

suivie pour la recherche de l'énergie de résonance dipolaire à l'aide d'un potentiel nucléaire sans échange ([4]). Nous avons

$$W(\bar{R}) = \sum_{i,j} (oo \mid W_{ij} \mid oo)$$
$$= \int d\bar{k}\, e^{i\bar{k}.\bar{R}} \left(oo \left| \sum_{i,j} w_{ij}(\bar{k}) e^{i\bar{k}.(\bar{y}_j - \bar{x}_i)} \right| oo \right) = \int d\bar{k}\, e^{i\bar{k}.\bar{R}}\, w(\bar{k}) F_1(\bar{k}) F_2^*(\bar{k}),$$

où

$$w_{ij}(\bar{k}) = \int d\bar{k}\, e^{-i\bar{k}.(\bar{y}_j + \bar{R} - \bar{x}_i)} W_{ij}$$

a été finalement pris indépendant de i et j en vertu de l'indépendance de charge des forces nucléaires.

Afin de pouvoir étudier les propriétés de l'hamiltonien collectif

$$E_0 + T(\bar{R}) + (oo \mid V_{cb} \mid oo) + W(\bar{R})$$

nous particularisons les différents termes de la manière suivante :

a. $(oo \mid V_{cb} \mid oo)$ est approché par $Z_1 Z_2 e^2/R$;

b. $w(\bar{k}) = -V(\pi/\alpha)^{3/2} e^{-(k^2/4\alpha)}$, ce qui revient à prendre une interaction gaussienne;

c. $F_i(\bar{k}) = \exp(-1/4\,[a_i^2 (k_x^2 + k_y^2) + b_i^2 k_z^2])$ correspondant à une distribution gaussienne $(a_i^{-2}(x^2 + y^2) + b_i^{-2} z^2)$.

L'énergie potentielle totale prend alors la forme

$$\mathcal{V} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} - V \frac{(2\pi\alpha)^3}{[\alpha^2 + a_1^2 + a_2^2][\alpha^2 + b_1^2 + b_2^2]^{\frac{1}{2}}} e^{-\left[\frac{X^2+Y^2}{\alpha^2 + a_1^2 + a_2^2} + \frac{Z^2}{\alpha^2 + b_1^2 + b_2^2}\right]},$$

où

$$R \equiv R(X, Y, Z).$$

L'examen des ordres de grandeur des paramètres α, a et b indique que le premier est plus petit que les autres; nous supposerons qu'une interaction de contact ne modifiera donc que légèrement les résultats. En posant $V = V_0 (\pi\alpha_0^2 \varepsilon)^{-(3/2)}$, $\alpha = \alpha_0 \varepsilon^{1/2}$ et en passant à la limite ε tendant vers zéro, l'énergie potentielle totale se réduit à

$$\mathcal{V} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} - \frac{V_0 (4\pi)^{\frac{3}{2}}}{(a_1^2 + a_2^2)(b_1^2 + b_2^2)^{\frac{1}{2}}} e^{-\left[\frac{X^2+Y^2}{a_1^2+a_2^2} + \frac{Z^2}{b_1^2+b_2^2}\right]}.$$

Le cas de deux noyaux identiques entraîne $Z_1 = Z_2 = Z$, $a_1 = a_2 = a$, $b_1 = b_2 = b$, et

$$\mathcal{V} = \frac{Z^2 e^2}{R} - W_0 e^{-\left(\frac{X^2+Y^2}{a^2} + \frac{Z^2}{b^2}\right)},$$

où W_0 est indépendant de la déformation.

Le long de l'axe de révolution, le potentiel est décrit par $\mathcal{V}(X=Y=0, Z)$. La condition pour que l'attraction d'origine nucléaire conduise à la formation d'un puits est donnée par

$$\frac{Z^2 e^2}{2W_0 b} < \cdot 4$$

ou encore par

$$\frac{Z^2 A^{\frac{2}{3}}}{\lambda^2} < 750,$$

où nous avons posé

$$V = 5\,\text{MeV}, \quad \alpha_0^2 = 5.10^{-26}\,\text{cm}^2, \quad a = \lambda^{-1} A^{\frac{1}{3}} r_0, \quad b = \lambda^2 A^{\frac{1}{3}} r_0, \quad r_0 = 1{,}2.10^{-13}\,\text{cm}.$$

Lorsque cette inégalité est satisfaite le potentiel présente un minimum (le puits attractif) et un maximum (la nouvelle barrière coulombienne) qui se déplacent en fonction de la déformation de la distribution des noyaux; une déformation allongée est favorable à la formation d'un puits et à l'abaissement de la barrière coulombienne. Nos conclusions rejoignent donc celles de Vogt et McManus et diffèrent de celles d'Inglis ([5]).

Il y a lieu de remarquer que les valeurs que nous avons adoptées pour V et α_0 sont empruntées à des travaux relatifs aux noyaux moyens et lourds; de toutes manières une interaction de contact est peu réaliste dans le cas des noyaux légers. L'intérêt de l'inégalité (1) résiderait plutôt dans le terme $Z^2 A^{2/3} \lambda^{-2}$ que dans la valeur numérique que nous avons écrite pour fixer un ordre de grandeur.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) BROMLEY, KUEHNER et ALMQVIST, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 365; ALMQVIST, BROMLEY et KUEHNER, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 515.

(2) E. VOGT et H. MC MANUS, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 518.

(3) R. HOFSTADTER, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 214.

(4) M. FABRE DE LA RIPELLE, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 302; G. MONSONEGO, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 765.

(5) D. R. INGLIS, *Proc. Intern. Conf. Nucl. Structure*, D. A. Bromley et E. W. Vogt, Toronto, 1960, p. 268.

THERMODYNAMIQUE. — *La détente d'un gaz comprimé dans un réservoir.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Bellet** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans certaines applications des gaz comprimés on est amené à évaluer les valeurs moyennes de la pression p, de la température T et du volume spécifique v à l'intérieur du réservoir en cours de vidange assez rapide. Cette évaluation est généralement effectuée en supposant que le gaz subit soit une détente isentropique, soit une détente polytropique : $\mathrm{T}p^{-n} = \mathrm{Cte}$ avec $n = \mathrm{Cte}$ ([1]), ([2]), mais à notre connaissance les conditions dans lesquelles chacune de ces hypothèses est valable sont encore assez mal connues.

Les expériences dont nous décrivons ici la technique et résumons certains résultats avaient pour but la détermination des variations de p, de T, de v et de la quantité de chaleur échangée pendant la détente (à partir de pressions initiales p_0 de 48 à 150 atm) de l'air sec contenu dans des réservoirs se vidant à débit constant (25 à 250 $\mathrm{m^3/h}$).

Le montage expérimental utilisé comportait des bouteilles en alliage léger (diamètre intérieur, 191 mm; longueur, 875 à 1570 mm suivant la capacité, V = 20, 30 et 40 l) placés horizontalement sur une balance MDG à levier optique. Les enregistrements effectués à l'aide d'un suiveur de spot (SEFRAM) permettaient de connaître à tout instant le poids P du gaz contenu dans le réservoir et par conséquent de déterminer le débit et le volume spécifique v, respectivement à ± 2; 3 et 1 % près. Deux détendeurs SAF (H. P. superior AS et BP à capacité gazeuse) montés en série détendaient le flux sortant du réservoir en deux étapes et permettaient d'obtenir pour $p/p_0 > 0{,}25 - 0{,}5$, un débit constant à mieux que $\pm$ 5 % près.

La pression (20 à 150 atm) de l'air dans les bouteilles était relevée au moyen d'un capteur à jauges de contrainte (Saint-Chamond - Granat) et d'un enregistreur E (Beaudoin AO 300) équipé d'un galvanomètre (Sefram E 32) et était connue en moyenne à $\pm$ 1 atm près (par exemple à 10 % pour $p = 20$ atm et 0,3 % à $p = 150$ atm).

Une température moyenne T_m était mesurée avec un thermomètre à résistance en fil de platine de 0,1 mm de diamètre et 5 m de long, tendu à l'intérieur de la bouteille entre quatre tiges flexibles (dont les extrémités touchaient les parois latérales) et une bague isolée coulissant sur un support axial muni d'un ressort spiral. Ce système permettait d'introduire le thermomètre dans les bouteilles à travers un orifice spécial aménagé dans le fond opposé à l'ogive, et de le déployer ensuite de façon que les quatre branches de fil de platine soient réparties suivant quatre génératrices d'un tronc de cône (diamètre de la grande base : 190 mm; diamètre de la petite base : 15 mm). Les deux extrémités du fil de platine sortaient de la bouteille à travers un bouchon isolant et étaient reliées à un pont de

Wheatstone dont le récepteur était un galvanomètre (Sefram E 324) de l'enregistreur E. Compte tenu de l'étalonnage de l'ensemble (effectué en admettant, entre — 50 et + 20°C, une variation linéaire de la résistivité du platine avec la température), les valeurs mesurées des variations de T_m pouvaient être considérées comme exactes de $\pm 0,5$ à ± 2°C près.

En outre, nous avons enregistré (également à environ $\pm 0,5$ à ± 2°C près) à l'aide de cinq thermocouples BTE-CTE (en fil de 0,2 mm de diamètre) les variations de la température en quatre points entre la paroi et l'axe de la bouteille (à 42,5-59 cm du fond) et celles T_i en un point sur l'axe, à 40 mm du robinet de sortie à l'intérieur de la bouteille. Ces enregistrements nous ont permis de suivre l'évolution du gradient transversal de la température et la variation de la température T_i qui détermine pratiquement les conditions génératrices de l'écoulement aval.

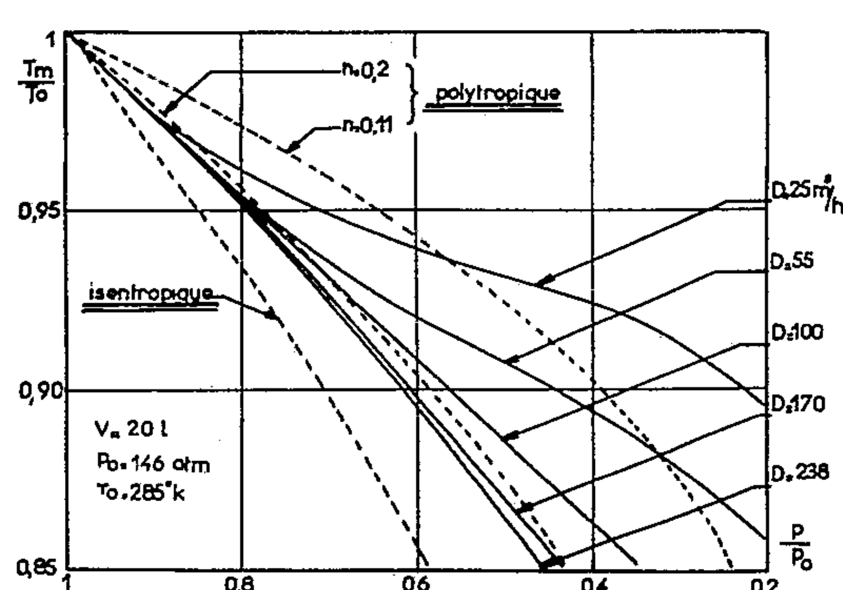


Fig. 1.

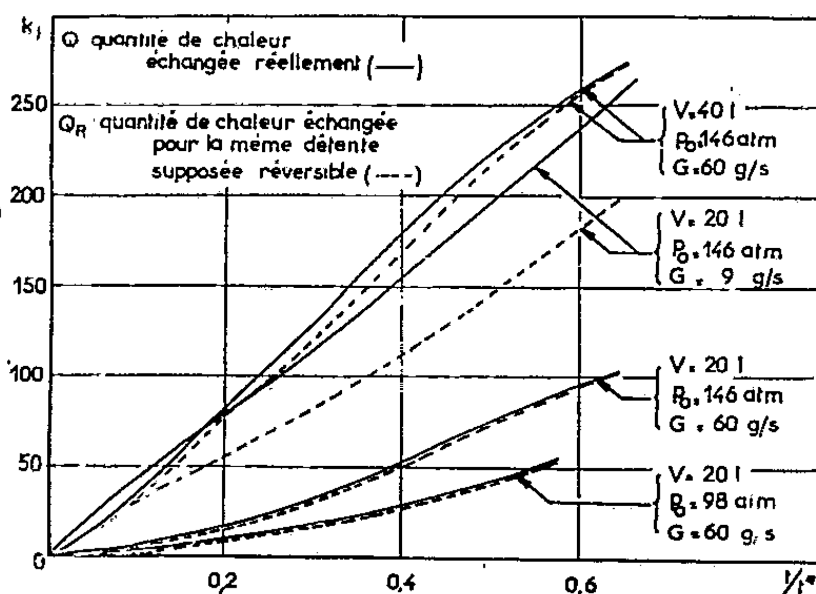


Fig. 2.

Les résultats des expériences comme celles effectuées avec la bouteille de 20 l pour $p_0 = 146$ atm et $T_0 = 285 \pm 3$°K, et résumées ici sur la figure 1, permettent de comparer la variation en fonction de p/p_0, de T_m/T_0 observée avec T/T_0 calculée dans l'hypothèse d'une évolution polytropique avec $n = 0,11$ [1] d'une part et $n = 0,2$ [2] d'autre part. Comme on peut s'en rendre compte, les évolutions réelles ne peuvent être représentées par des polytropiques qu'aux forts débits. Ainsi en adoptant $n = 0,22$ nous avons pu obtenir pour $20 \leqq V \leqq 40$ l une représentation satisfaisante (à $\pm 0,1$ % près) de la variation de T_m/T_0 en fonction de $p/p_0 > 0,5$, pour des débits $G \geqq 60$ g/s (170 m³/h). En outre, nous avons constaté que pendant la vidange $T_m - T_i$ augmente (de 0 à environ 5°C) mais la variation du rapport T_i/T_0 en fonction de p/p_0 est semblable à celle de T_m/T_0 et peut être représentée avec la même approximation et dans les mêmes conditions par $T_i p^{-n_i} = \text{Cte}$ avec $n_i = 0,25$.

La quantité de chaleur Q reçue par l'air entre le début de la détente et l'instant t a été calculée par la relation

$$Q = NE - N_0 E_0 + \frac{G}{M} \int_0^t H \, dt$$

qui exprime (N étant le nombre de moles d'air dans le réservoir à l'instant t, M son poids molaire, E son énergie et H son enthalpie molaires) qu'à l'instant t la somme de l'énergie initiale du gaz N_0E_0 et de Q est égale à la somme de l'énergie NE du gaz restant et de l'enthalpie du gaz ayant quitté la bouteille. Les valeurs de $E = H - pv$ ont été relevées sur un diagramme TS de l'air ([3]) sur lequel nous avons représenté, d'après nos enregistrements de p et T_m la suite des états ([4]); N a été déterminé par $N = P/M$ et l'intégrale $\int_0^t H\,dt$ par planimétrage.

Avec les mêmes données nous avons également calculé la quantité de chaleur $q_R = \int T\,dS$ qu'aurait reçu une mole de gaz si la détente était réversible et en avons déduit la quantité de chaleur totale

$$Q_R = \int_0^t NT\,dS = Nq_R + \int_0^t q_R\,dt$$

que le gaz aurait reçu dans ces conditions.

Les valeurs de Q et de Q_R représentées sur la figure 2, en fonction du temps t (rapporté au temps théorique de la vidange : $t^* = N_0M/G$) et pour diverses conditions expérimentales, précisent l'importance des échanges de chaleur et justifient, compte tenu de la précision des mesures et des calculs, l'hypothèse généralement admise selon laquelle les irréversibilités (mesurées ici par $Q - Q_R$) sont d'autant plus faibles que la détente est rapide.

(*) Séance du 29 mai 1961.

([1]) H. S. SEIFERT, *Amer. J. Phys.*, 15, n° 2, 1947, p. 136.

([2]) P. LARUE, *Rech. Aéron.*, 54, 1956, p. 17.

([3]) F. DIN, *Thermodynamic Functions of Gases*, Butterworths, Londres, 1956.

([4]) Étant donnée la précision avec laquelle ont été faites les mesures, les trois couples de valeurs T, p; v, T; p, v conduisent dans le plan TS à trois courbes différentes. Parmi celles-ci la courbe obtenue avec le couple p, v est la moins bien définie, les isobares et les isochores se coupant sous un angle faible.

(*Laboratoire de Thermodynamique de l'Université de Poitiers.*)

MAGNÉTISME. — *L'interaction entre ions magnétiques et électrons de conduction dans les terres rares.* Note (*) de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un travail précédent [1], nous avons exposé une théorie des anomalies de résistivité électrique de certaines terres rares (Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd). Nous nous proposons ici de comparer les résultats expérimentaux à ceux fournis par la théorie dans la région paramagnétique et d'obtenir ainsi l'ordre de grandeur de l'intensité et de la portée de l'interaction entre ions magnétiques et électrons de conduction dans les terres rares envisagées.

1. Nous admettons qu'en première approximation l'interaction V entre un ion magnétique et un électron de conduction est de la forme [2] $V = (g - 1)\, G(r)\, \vec{J}.\vec{s}$. $\vec{J}$ est le moment cinétique total de l'ion, g son facteur de Landé, $\vec{s}$ est le spin de l'électron de conduction, r la distance entre l'ion et l'électron. $G(r)$ est une fonction qu'il s'agit de déterminer. En présence de V, les moments ioniques, s'ils ne sont pas tous alignés, diffusent les électrons de conduction. Nous avons évalué dans I la résistivité ρ_0 qui résulte de cette diffusion dans l'état paramagnétique

$$(1)\quad \rho_0 = \frac{4\pi n\hbar}{Ne^2k(2J+1)}\left[\frac{J^2(J+1)\eta^2\varphi^2}{4[1-J\varphi\varepsilon]^2+\eta^2\varphi^2J^2} + \frac{J(J+1)^2\eta^2\varphi^2}{4[1+(J+1)\varphi\varepsilon]^2+\eta^2\varphi^2(J+1)^2}\right];$$

$$(2)\quad \eta = -\frac{2m^*k}{\hbar^2}\int_0^\infty \left(\frac{\sin kr}{kr}\right)^2 G(r)\, r^2\, dr, \qquad \varphi = g-1;$$

$$(3)\quad \varepsilon = \frac{1}{2}\left(\frac{2m^*k}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{\eta}\int_0^\infty r^2\, dr \int_0^\infty r'^2\, dr' \,\frac{\sin kr}{kr}\, G(r)\, \frac{\sin kr^-}{kr^-}\, \frac{\cos kr^+}{kr^+}\, G(r')\, \frac{\sin kr'}{kr'}.$$

Tableau I.

Ion.	État fondamental.	$\varphi = g - 1$.
Tm^{+++}	$^3H_6$	0,166
Er^{+++}	$^4I_{\frac{15}{2}}$	0,2
Ho^{+++}	$^5I_8$	0,25
Dy^{+++}	$^6H_{\frac{15}{2}}$	0,33
Tb^{+++}	$^7F_6$	0,5
Gd^{+++}	$^8S_{\frac{7}{2}}$	1

N/n est le nombre d'électrons de conduction par ion magnétique, r^- et r^+ sont respectivement la plus petite et la plus grande des longueurs r et r'.

2. Pour déduire (1), nous avons supposé que la diffusion est isotrope, qu'il n'existe qu'une seule bande de conduction, que les électrons s'y déplacent avec une masse effective m^* et qu'on peut négliger les transitions de cette bande de conduction vers les états $4f$. k est le vecteur d'onde au niveau de Fermi. Le tableau I donne l'état fondamental des ions magné-

tiques trivalents ainsi que les facteurs de Landé, déterminés par application de la règle de Hund.

Il est impossible, à l'aide de (1), de rendre compte des résultats expérimentaux en supposant que $N/n = 3$. Avec $N/n = 3$, (1) fournit en effet pour Gd une résistivité ρ_0 beaucoup trop faible. On serait donc obligé d'invoquer une contribution importante à ρ_0 provenant d'une diffusion anisotrope. Mais une telle contribution est exclue car : s'il s'agissait d'une résonance de diffusion d'une onde partielle $l \neq 0$, la courbe ρ (T) pour Gd ne pourrait pas présenter une décroissance monotone lorsque la température T décroît en dessous de la température de Curie T_c puisque les résonances $l \neq 0$ sont étroites et qu'on passerait par des résonances de l'onde $l = 0$; de même, la courbe $\rho_0 (g - 1, J)$ ne pourrait croître de façon monotone en fonction de $\nu^2 J (J + 1)$; s'il s'agissait au contraire d'une simple diffusion « potentielle », il faudrait que la portée r_0 de l'interaction V, certainement écrantée par les électrons des couches $5s$ et $5p$ et les autres électrons de conduction, soit invraisemblablement grande ($r_0 > 1{,}3$ Å). En fait, il n'est possible de faire concorder (1) avec l'expérience qu'à condition que $N/n \leq 2$. Ce résultat est confirmé expérimentalement par des mesures d'effet Hall [3] qui ont montré que le nombre effectif de porteurs de charge négative dans les métaux envisagés ici est, dans l'état paramagnétique, voisin de deux. Il résulte de cette discussion que notre modèle (à une seule bande de conduction et masse effective m^*) n'est qu'une première approximation. Il y a sans doute plusieurs bandes de conduction, dans lesquelles le courant est dû à des électrons et à des trous.

TABLEAU II.

	$(\rho_0)_{exp\,58}$ (μΩ-cm).	$(\rho_0)_{exp\,60}$ (μΩ-cm).	ρ_0 (μΩ-cm).	ρ_B (μΩ-cm).
Tm..................	10,2	14,9	10,3	10,8
Er..................	25,4	23,6	23,6	23,6
Ho..................	39	32,3	42	42
Dy..................	74	58	64	66
Tb..................	88	86	85	99
Gd..................	115	106	104	151

3. Le tableau II présente une comparaison entre les valeurs expérimentales $(\rho_0)_{exp}$, les valeurs théoriques ρ_0 tirées de (1) et les valeurs ρ_B calculées à l'aide de l'approximation de Born. La première colonne contient les résultats de 1958 [4], la seconde colonne ceux obtenus en 1960 [5] avec des échantillons meilleurs. Toutes ces mesures ont été effectuées sur des polycristaux. ρ_0 a été calculé avec $N/n = 2$, $\eta^2 = 0{,}2$, $\varepsilon = 0{,}23$, de manière à obtenir le meilleur accord possible avec $(\rho_0)_{exp\,60}$. Nous avons supposé que pour les six métaux envisagés, G (r), m^* et N/n sont identiques, hypothèse rendue plausible par le fait que ces six métaux cristallisent tous dans le système hexagonal compact avec des constantes cristallographiques très voisines et qu'ils ne diffèrent que par le nombre de leurs électrons $4f$.

On voit en comparant ρ_0 et $(\rho_0)_{\exp co}$ que cette hypothèse est assez bien vérifiée sauf pour Tm. Il importe de noter qu'à chaque valeur de N/n correspond une valeur optimale unique pour ε et pour η, soit $\varepsilon(N/n)$ et $\eta(N/n)$ et que pourvu que $N/n \leqq 2$, $\rho_0[N/n, \varepsilon(N/n), \eta(N/n)]$ est approximativement indépendant de N/n : l'accord de ρ_0 avec $(\rho_0)_{\exp co}$ demeure donc assez bon quelle que soit la valeur, inférieure à deux, choisie pour N/n.

4. A l'aide de (2) et (3), on peut obtenir des indications sur l'intensité et la portée r_0 de $G(r)$ en prenant $G(r) = G$ pour $r < r_0$ et $G(r) = 0$ pour $r > r_0$. On a alors pour $kr_0 < 1$.

$$\frac{\varepsilon}{\eta} = \frac{3}{5kr_0} \frac{1 - 0,62k^2r_0^2}{1 - 0,4\, k^2r_0^2}, \qquad \eta = -\frac{2m^*k}{\hbar^2} \frac{Gr_0^3}{3}\left[1 - \frac{k^2r_0^2}{5}\right].$$

Avec $k \simeq 1,5.10^8\,\text{cm}^{-1}$ et $N/n = 2$, il vient $r_0 \simeq 0,6$ Å, $G \simeq -16(m/m^*)\,\text{eV}$, m étant la masse de l'électron libre. Vu la grossièreté des approximations de notre théorie, ces valeurs ne constituent que des ordres de grandeur. On voit que G est assez grand : il en résultera un élargissement important des raies de résonance ferromagnétique.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1922, en abrégé I.

(2) Des mesures récentes effectuées sur des monocristaux de Dy et Er ont révélé d'importantes anisotropies de résistivité dans la région paramagnétique. Le couplage isotrope V adopté ici ne pourra sans doute pas rendre compte de ces anisotropies.

(3) C. KEVANE, S. LEGVOLD et F. SPEDDING, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1372.

(4) G. ANDERSON et S. LEGVOLD, *Phys. Rev. Lett.*, 1, 1958, p. 322.

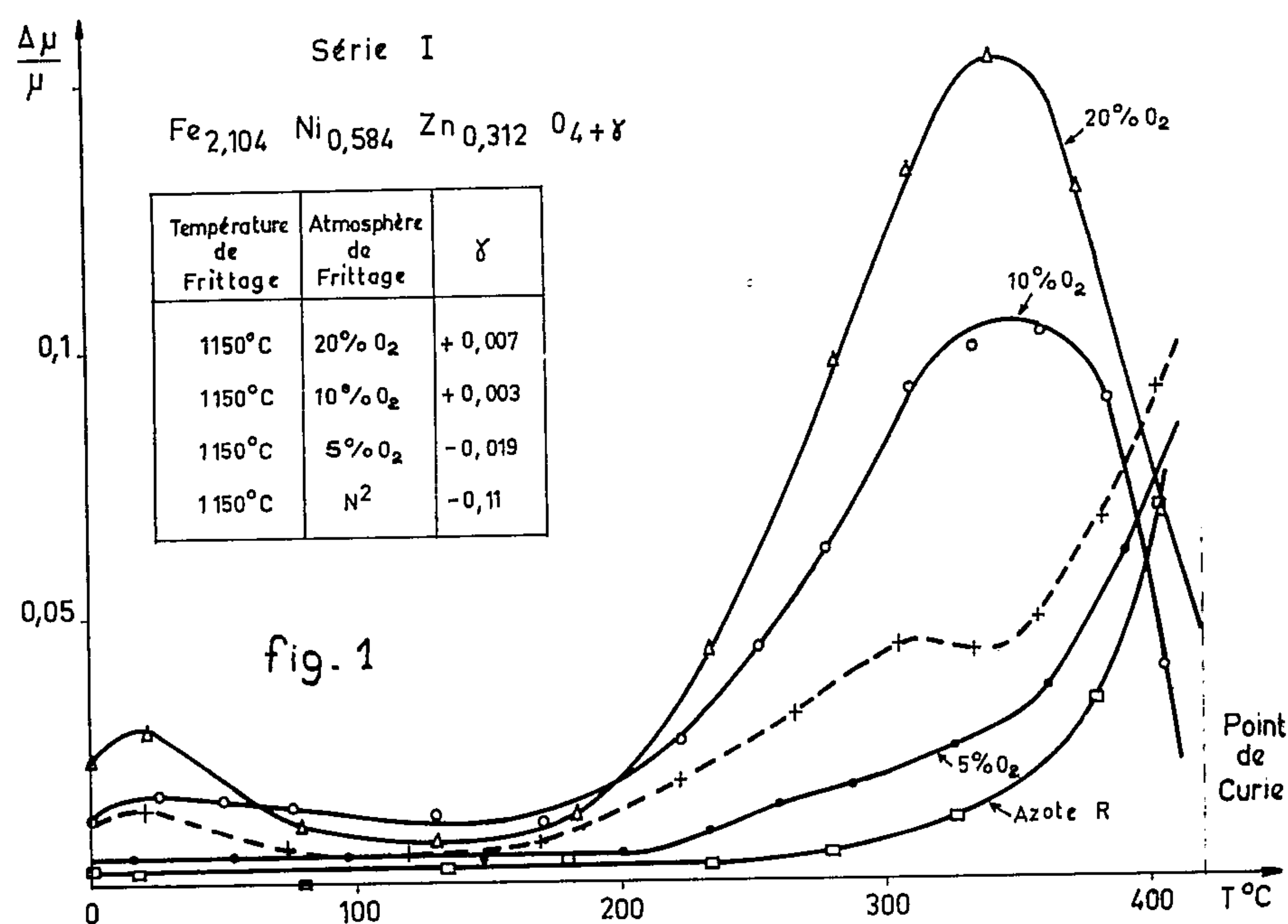
(5) R. COLVIN, S. LEGVOLD et F. SPEDDING, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 741.

(*Laboratoire d'Électronique*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses*, *Seine*.)

MAGNÉTISME. — *Quelques résultats expérimentaux dans les phénomènes de relaxation de ferrites de* Ni-Zn. Note (*) de M. **André Marais**, et Mlle **Thérèse Merceron**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une précédente publication (1), nous avons mis en évidence dans des ferrites de Ni-Zn riches en fer, deux phénomènes de relaxation situés, l'un à l'ambiante, l'autre à plus haute température.

Au moyen de la désaccommodation de la perméabilité initiale, nous avons étudié ces deux phénomènes sur trois séries de ferrites de Ni-Zn, à teneur en fer différentes, le rapport moléculaire initial K = Fe_2O_3/MO (M = Ni + Zn, Ni constant) prenant les valeurs : 1,17, 1,27 et 1,32.

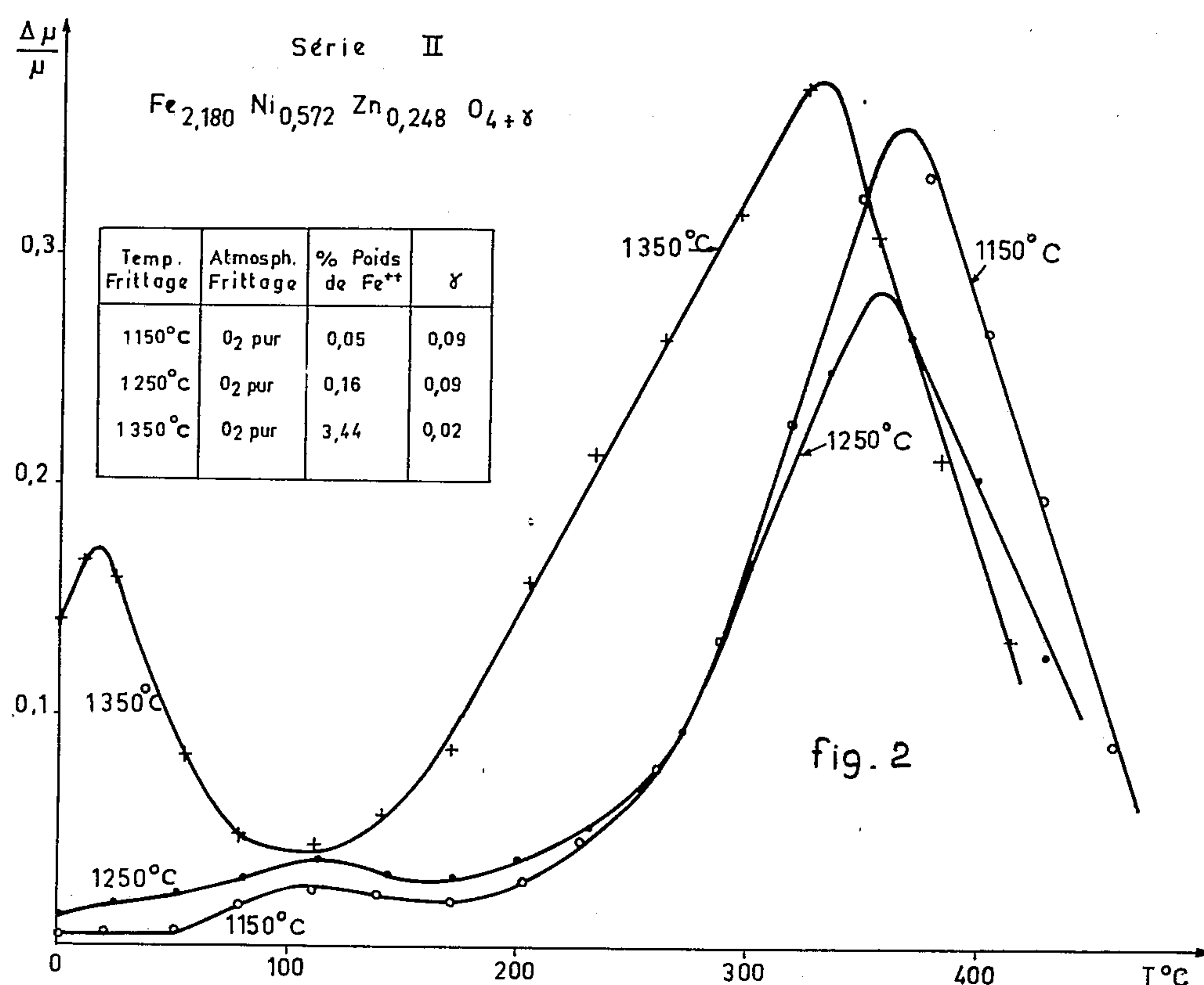


Les compositions finales, de formule générale $(Ni, Zn, Fe)_3O_4 + \gamma$ sont connues, grâce au dosage du Fe^{2+}, qui permet de calculer γ.

La série (K = 1,17) comprend quatre tores frittés à 1150°C dans des atmosphères à pression d'oxygène variable; la série II (K = 1,32), trois tores frittés dans l'oxygène pur à différentes températures; la série III (K = 1,27) est spéciale, il s'agit du même échantillon qui, après un frittage normal (1200°C, O^2 pur), a subi d'abord un recuit en atmosphère à action réductrice (N_2), puis un autre en atmosphère légèrement oxydante.

Les résultats des mesures de désaccommodation des trois séries [conditions précisées dans (1)] sont représentés respectivement sur les figures 1, 2 et 3.

La figure 1 met en évidence un changement brusque dans la forme des courbes de $\Delta\mu/\mu$ en fonction de T, si γ devient < 0, c'est-à-dire si le tore ne possède plus de lacunes. Pour $\gamma > 0$, le maximum de $\Delta\mu/\mu$ a lieu à 350°C. Pour $\gamma < 0$, ce maximum serait décalé assez fortement vers de plus hautes températures, mais n'est pas observable à cause du point de Curie. S'agit-il du même phénomène décalé en température, ou se trouve-t-on en présence de deux phénomènes différents ? L'étude d'un échantillon fritté dans une



Temp. Frittage	Atmosph. Frittage	% Poids de Fe^{++}	γ
1150°C	O_2 pur	0,05	0,09
1250°C	O_2 pur	0,16	0,09
1350°C	O_2 pur	3,44	0,02

atmosphère intermédiaire entre 5 et 10 % d'O_2 (*fig.* 1, courbe pointillée), nous fera retenir la seconde hypothèse. Enfin le phénomène à l'ambiante disparaît lorsque $\gamma < 0$.

En présence de lacunes, les deux phénomènes de relaxation étudiés (série II, *fig.* 2) sont influencés par des teneurs en Fe^{2+} différentes. Même pour une concentration de Fe^{2+} très faible, le phénomène à haute température existe tandis que la relaxation à l'ambiante n'a pas lieu. Le maximum de $\Delta\mu/\mu$ à haute température est décalé lorsque la teneur en Fe^{2+} croît. De plus, l'existence d'un phénomène de relaxation, d'amplitude maximale faible, qui se situe vers 110°C, est aisément observable sur les échantillons frittés à 1150 et 1250°C.

Série III : le recuit de l'échantillon initial dans l'azote, pendant 4 h, provoque une réduction du Fe^{3+} en excès et la disparition des lacunes.

Le phénomène à l'ambiante n'existe plus, celui à haute température se produit à 390°C (à ∼ 300°C initialement). Il semble, comme dans la série I, qu'on se trouve en présence d'un nouveau phénomène qui serait provoqué par la diffusion des ions sans l'intermédiaire des lacunes. Cette hypothèse paraît confirmée par les mesures de désaccommodation faites sur ce même échantillon, faiblement réoxydé par un recuit de 4 h, dans une atmosphère d'azote avec 5 % d'oxygène.

La courbe de $\Delta\mu/\mu$ en fonction de T (courbe C) se présente comme étant la somme de deux phénomènes de relaxation avec et sans lacunes, dus à l'hétérogénéité de l'échantillon. Sur la courbe C, on voit réapparaître le phénomène à l'ambiante en rapport avec la réapparition de lacunes dans le tore, ce qui confirme les résultats obtenus dans la série I.

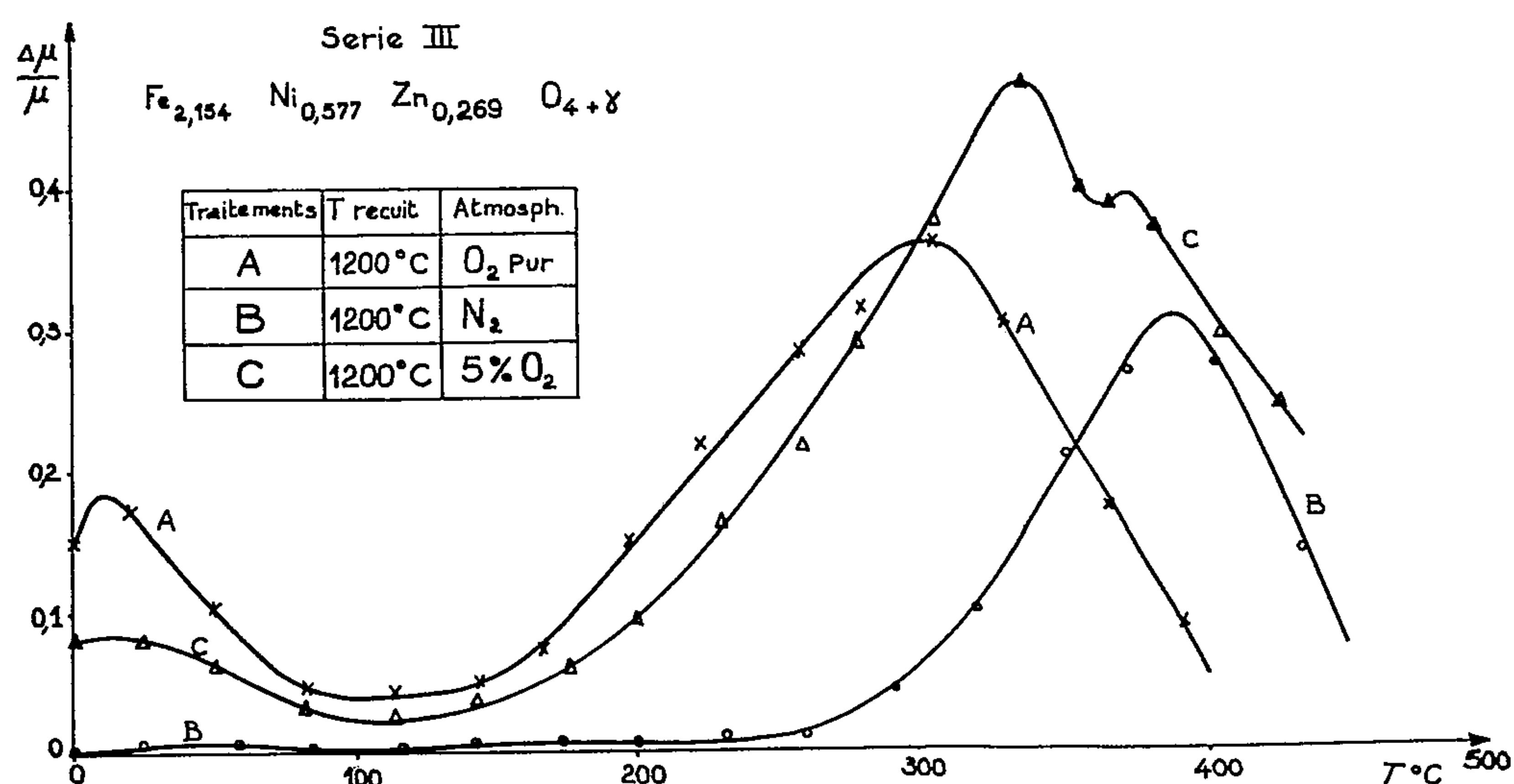


Fig. 3.

L'étude de ces trois séries de ferrites a permis de montrer que la présence simultanée de fer ferreux et de lacunes est nécessaire pour obtenir un phénomène de relaxation à l'ambiante.

A plus haute température, la diffusion des ions avec et sans l'intermédiaire des lacunes donne lieu, semble-t-il, à deux phénomènes de relaxation. La diffusion sans lacunes demandant une énergie plus grande se produit à une température supérieure.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) A. Marais et Th. Merceron, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 251.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Les corrections de température dans l'expression du tenseur de conductivité d'un plasma plongé dans un champ magnétique constant.* Note (*) de M. **Daniel Quemada**, présentée par M. Francis Perrin.

L'hypothèse d'une pression anisotrope conduit, en prenant une condition adiabatique plus générale $\left(\vec{\nabla}.\overleftrightarrow{Q} = 0\right)$ à une expression du tenseur de conductivité qui tient compte des effets de température. Cette expression est en excellent accord avec celles obtenues récemment par différents auteurs.

Nous avons signalé, dans une Note précédente ([1]), le désaccord existant, du point de vue des effets de la température sur la conductivité d'un plasma entre nos résultats et ceux d'autres auteurs ([2]), ([3]), ([4]), ([5]).

Seule, l'hypothèse concernant le caractère scalaire de la pression peut être mise en doute : tous nos résultats, dans le cas des plasmas froids, concordent parfaitement avec tous ceux des autres auteurs. Nous avons donc repris le calcul du tenseur de conductivité à l'aide des équations macroscopiques, mais en gardant à la pression son caractère tensoriel le plus général [([6]), p. 93] :

$$\overleftrightarrow{\Psi}_e = m_e \int \left(\overrightarrow{w_e - v_e}\right)\left(\overrightarrow{w_e - v_e}\right) f \, \underline{dw_e}.$$

Le système des équations macroscopiques s'écrit ([6]), pour les électrons et quand on néglige les chocs et les effets de gravité

$$(1) \qquad \frac{\partial n_e}{\partial t} + \vec{\nabla}.n_e\vec{v}_e = 0,$$

$$(2) \qquad n_e m_e\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_e.\vec{\nabla}\right)\vec{v}_e = n_e q_e\left(\vec{E} + \vec{v}_e \wedge \vec{B}_0\right) - \vec{\nabla}.\overleftrightarrow{\Psi}_e,$$

$$(3) \qquad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v}_e.\vec{\nabla} + \vec{\nabla}.\vec{v}_e\right)\overleftrightarrow{\Psi}_e + \overleftrightarrow{\nabla v_e}.\overleftrightarrow{\Psi}_e + \left(\overleftrightarrow{\nabla v_e}.\overleftrightarrow{\Psi}_e\right)^{\mathrm{T}} + \vec{\nabla}.\overleftrightarrow{Q}_e = \overleftrightarrow{H}_e.$$

Ce système est « fermé » par la condition (a) : $\vec{\nabla}.\overleftrightarrow{Q}_e = 0$, qui exprime que le flux de chaleur est nul.

Pour linéariser ce système, on suppose que le tenseur $\overleftrightarrow{\Psi}_{e0}$ à l'équilibre est isotrope, et identique à la pression scalaire $p_{e0} = n_e \mathrm{KT}_e$ utilisée dans la Note précédente. La perturbation introduite par l'onde se traduit par une perturbation de pression $\overleftrightarrow{P}_e$ qu'on supposera être un tenseur du premier ordre $\overleftrightarrow{\Psi}_e = p_e + \overleftrightarrow{P}_e$.

En posant $V_e^2 = \mathrm{KT}_e/m_e$ et $\overleftrightarrow{\psi} = (q_e/m_e)\overleftrightarrow{P}_e$, et en introduisant les vecteurs $\vec{\psi}_j$ de composantes $(\psi_{xj}, \psi_{yj}, \psi_{zj})$, les équations (1), (2), (3), linéarisées, conduisent aux relations [mêmes notations que pour la première Note; $\vec{B}_0\,(0, B_T, B_L)$ et $\vec{k}\,(0, 0, k)$] :

$$A_{e0}\vec{J}_e - \frac{k}{\omega}\vec{\psi}_z = \sigma_0\vec{E}, \quad \ldots, \quad \text{c'est-à-dire, avec} \quad \vec{\psi}_j = \sigma_0\overleftrightarrow{S}_j\vec{E}, \qquad A_{e0}\overleftrightarrow{\sigma}_e = \sigma_0\left(I - \frac{k}{\omega}\overleftrightarrow{S}_z\right)$$

soit

(4) $$\overleftrightarrow{\sigma}_e = \sigma_e^{(0)}\left(\mathrm{I} - \frac{k}{\omega}\overleftrightarrow{\mathrm{S}}_z\right), \qquad \sigma_e^{(0)} = \sigma_0 \mathrm{A}_{e0}^{-1};$$

(5) $$\left\{\begin{array}{l} \mathrm{A}_{e0}\overleftrightarrow{\mathrm{S}}_x - jl\overleftrightarrow{\mathrm{S}}_y + jt\overleftrightarrow{\mathrm{S}}_z = \dfrac{k}{\omega}\mathrm{V}_e^2 a \dfrac{\overleftrightarrow{\sigma}_e}{\sigma_0}, \\ jl\overleftrightarrow{\mathrm{S}}_x + \mathrm{A}_{e0}\overleftrightarrow{\mathrm{S}}_y = \dfrac{k}{\omega}\mathrm{V}_e^2 b \dfrac{\overleftrightarrow{\sigma}_e}{\sigma_0}, \\ -jt\overleftrightarrow{\mathrm{S}}_x + \mathrm{A}_{e0}\overleftrightarrow{\mathrm{S}}_z = \dfrac{k}{\omega}\mathrm{V}_e^2 c \dfrac{\overleftrightarrow{\sigma}_e}{\sigma_0}; \\ a = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad c = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}. \end{array}\right.$$

Même en se limitant au premier ordre en $\theta = (k^2/\omega^2)\mathrm{V}_e^2$, ce qui permet de négliger les $\overleftrightarrow{\mathrm{S}}_z$ qui, d'après (4), figurent aux seconds membres de (5), la résolution de ce système est longue et fastidieuse. Seuls les cas particuliers $k_\perp = 0$ et $k_\parallel = 0$ conduisent à des calculs très simples :

— *propagation longitudinale* ($k_\perp = 0$) :

$$\sigma_l = \begin{pmatrix} \sigma_\perp & \sigma_{\mathrm{H}} & 0 \\ -\sigma_{\mathrm{H}} & \sigma_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_\parallel \end{pmatrix}, \quad \text{où} \quad \left\{\begin{array}{l} \sigma_\perp = \sigma_0\, \mathrm{D}_l^{-1}(1 - l^2 - \theta), \\ \sigma_{\mathrm{H}} = jl\sigma_0\, \mathrm{D}_l^{-1}(1 - l^2 + \theta), \\ \sigma_\parallel = \sigma_0(1 - 3\theta)^{-1}; \end{array}\right.$$

avec

$$\mathrm{D}_l = [(1 - l)^2 - \theta][(1 + l)^2 - \theta], \qquad \theta = \frac{k^2}{\omega^2}\mathrm{V}_e^2 = \frac{k^2}{\omega^2}\frac{\mathrm{KT}_e}{m_e};$$

— *propagation transversale* ($k_\parallel = 0$) :

$$\sigma_t = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & -\sigma_2 \\ 0 & \sigma_p & 0 \\ \sigma_2 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}, \quad \text{ou} \quad \left\{\begin{array}{l} \sigma_1 = \sigma_0\, \mathrm{D}_t^{-1}\left(1 - \dfrac{3 - 8t^2}{1 - 4t^2}\theta\right), \\ \sigma_2 = jt\sigma_0\, \mathrm{D}_t^{-1}\left(1 + \dfrac{2\theta}{1 - 4t^2}\right), \\ \sigma_3 = \sigma_0\, \mathrm{D}_t^{-1}\left(1 - \dfrac{\theta}{1 - 4t^2}\right); \\ \sigma_p = \sigma_0\left(1 - \dfrac{\theta}{1 - t^2}\right)^{-1}; \end{array}\right.$$

avec

$$\mathrm{D}_t = (1 - t^2)\left[1 - \frac{4\theta}{1 - 4t^2} + \frac{3\theta^2}{(1 - t^2)(1 - 4t^2)}\right].$$

Ces expressions, développées au premier ordre en θ (et, pour σ_t, après un changement d'axes qui amène $\vec{\mathrm{B}}_0$ sur $\mathrm{O}z$ et $\vec{k}$ dans le plan $x\mathrm{O}z$) conduisent aux formules $[b = \omega_{\mathrm{B}}/\omega = -(q_e \mathrm{B}_0)/m_e]$:

$$\sigma_l \left\{\begin{array}{l} \sigma_\perp = \dfrac{\sigma_0}{1 - b^2}\left[1 + \dfrac{1 + 3b^2}{(1 - b^2)^2}\theta_\parallel\right], \\ \sigma_{\mathrm{H}} = \dfrac{jb\sigma_0}{1 - b^2}\left[1 + \dfrac{3 + b^2}{(1 - b^2)^2}\theta_\parallel\right], \qquad \theta_\parallel = \dfrac{k_\parallel^2}{\omega^2}\mathrm{V}_e^2, \\ \sigma_\parallel = \sigma_0[1 + 3\theta_\parallel]; \end{array}\right.$$

$$\sigma'_t = \begin{pmatrix} \sigma_3 & \sigma_2 & 0 \\ -\sigma_2 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_p \end{pmatrix}, \quad \text{où} \quad \begin{cases} \sigma_3 = \dfrac{\sigma_0}{1-b^2}\left[1+\dfrac{3\theta_\perp}{1-4b^2}\right], \\ \sigma_1 = \dfrac{\sigma_0}{1-b^2}\left[1+\dfrac{1+8b^2}{1-4b^2}\theta_\perp\right], \\ \sigma_2 = \dfrac{jb\sigma_0}{1-b^2}\left[1+\dfrac{6\theta_\perp}{1-4b^2}\right], \\ \sigma_p = \sigma_0\left[1+\dfrac{\theta_\perp}{1-b^2}\right], \end{cases} \qquad \theta_\perp = \frac{k_\perp^2}{\omega^2} V_e^2.$$

Ces résultats sont identiques à ceux de A. Sitenko et K. Stepanov (2), P. Allis (4) et L. Mower (5), mais, en partie, différents de ceux de J. E. Drummond (3).

Ce traitement hydrodynamique repose essentiellement sur l'existence d'une pression anisotrope et sur la condition (*a*) : $\vec{\nabla}.\overleftrightarrow{Q} = 0$, qu'on peut considérer comme exprimant l'hypothèse d'adiabaticité. Les calculs cités en référence ont été obtenus, à partir de l'équation de Boltzmann, par des méthodes de perturbation, où ne figure, de façon explicite, aucune condition analogue à (*a*). Il est remarquable que ces deux traitements conduisent aux mêmes résultats, et peut-être est-ce là une confirmation de la validité de l'hypothèse $\vec{\nabla}.\overleftrightarrow{Q} = 0$.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) D. QUEMADA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3027.
(2) A. SITENKO et K. STEPANOV, *J. E. T. P.* 4, nº 4, 1957, p. 512-520.
(3) J. E. DRUMMOND, *Phys. Rev.*, 110, nº 2, 1958, p. 293-306.
(4) P. ALLIS, Summer Session 1959, M. I. T., Cambridge, 1959.
(5) L. MOWER, *Phys. Rev.*, 116, 1, 1959, p. 16-18.
(6) J.-L. DELCROIX, *Introduction à la Théorie des gaz ionisés.* Dunod, Paris, 1959.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Un convertisseur statique mono-triphasé.* Note (*) de MM. **Max Teissie-Solier** et **Pierre Lalangue**, transmise par M. Charles Camichel.

Le compensateur de puissance fluctuante, appareil statique proposé par les auteurs [1] permet, à partir d'un réseau monophasé, d'alimenter un récepteur triphasé géométriquement équilibré, par trois tensions formant un système symétrique.

Considérons le schéma de la figure. Désignons par $\mathcal{M}$ la mutuelle inductance entre deux phases du primaire du compensateur, par $\mathcal{M}'$ la mutuelle inductance entre une phase du compensateur et l'enroulement secondaire, lorsque les axes de ces deux enroulements coïncident.

Si $p\theta$ représente le décalage électrique de l'axe du secondaire par rapport à la phase 1 du primaire, $2p$ désignant le nombre de pôles de cette machine, l'étude de l'alimentation du circuit triphasé par un système direct de tensions conduit à la condition

$$\frac{3}{4} Z_1 \mathcal{M}'^2 \omega^2 + (Z - j\mathcal{M}\omega)\left[(Z_1 + Z - j\mathcal{M}\omega)\left(Z' - \frac{j}{C\omega}\right) + \frac{3}{2}\mathcal{M}'^2\omega^2\right] = -\frac{3}{4} Z_1 \mathcal{M}'^2\omega^2\left[\cos\left(2p\theta - \frac{\pi}{3}\right) - j\sin\left(2p\theta - \frac{\pi}{3}\right)\right]. \tag{1}$$

Dans le cas fréquent, en pratique, où la résistance des enroulements du compensateur peut être négligée par rapport à leur réactance, la relation (1) s'écrit

$$\frac{3}{4} Z_1 \mathcal{M}'^2 \omega^2 - \mathcal{L}_1\omega\left(\mathcal{L}'\omega - \frac{1}{C\omega}\right)(Z_1 + j\mathcal{L}_1\omega) + j\frac{3}{2}\mathcal{L}_1\mathcal{M}'^2\omega^2 = -\frac{3}{4} Z_1 \mathcal{M}'^2\omega^2\left[\cos\left(2p\theta - \frac{\pi}{3}\right) - j\sin\left(2p\theta - \frac{\pi}{3}\right)\right]. \tag{2}$$

Dans cette expression, $\mathcal{L}_1$ représente l'inductance cyclique primaire et $\mathcal{L}'$ l'inductance du secondaire du compensateur.

Lorsque le circuit à alimenter est constitué par des résistances $Z_1 = R_1$, l'équilibre est obtenu si les relations (3) et (4) sont satisfaites :

$$\frac{3}{4} R_1 \mathcal{M}'^2\omega^2 - R_1\mathcal{L}_1\omega\left(\mathcal{L}'\omega - \frac{1}{C\omega}\right) = -\frac{3}{4} R_1\mathcal{M}'^2\omega^2\cos\left(2p\theta - \frac{\pi}{3}\right); \tag{3}$$

$$\frac{3}{2}\mathcal{L}_1\mathcal{M}'^2\omega^2 - \mathcal{L}_1\omega\left(\mathcal{L}'\omega - \frac{1}{C\omega}\right) = \frac{3}{4} R_1\mathcal{M}'^2\omega^2\sin\left(2p\theta - \frac{\pi}{3}\right). \tag{4}$$

En posant $\operatorname{tg}\alpha = (\mathcal{L}_1\omega)/R_1$ on obtient pour $p\theta$ deux valeurs

$$p\theta = \frac{\pi}{6} \quad \text{et} \quad p\theta = \frac{2\pi}{3} - \alpha. \tag{5}$$

Si à partir de $p\theta = \pi/6$ on recherche les valeurs de $1/C\omega$, puis celles des courants $I_1 I_2$ et I_3, on trouve que ces trois courants sont nuls. La solution $p\theta = \pi/6$ est à rejeter. Quant à la solution $p\theta = (2\pi/3) - \alpha$ elle conduit à

$$\frac{1}{C\omega} = \mathcal{L}'\omega - \frac{3}{2}\,\frac{\mathfrak{M}'^2 \mathcal{L}_1 \omega^3}{R_1^2 + \mathcal{L}_1^2 \omega^2}. \tag{6}$$

Remarquons que $1/C\omega$ est toujours positif; donc que l'alimentation du circuit, en tensions triphasées symétriques, ne pourrait être effectuée si le secondaire du compensateur débitait sur une réactance inductive. Par ailleurs, α étant défini par sa tangente, la solution

$$p\theta = -\frac{\pi}{3} - \alpha \tag{7}$$

conduit à la même valeur de $1/C\omega$.

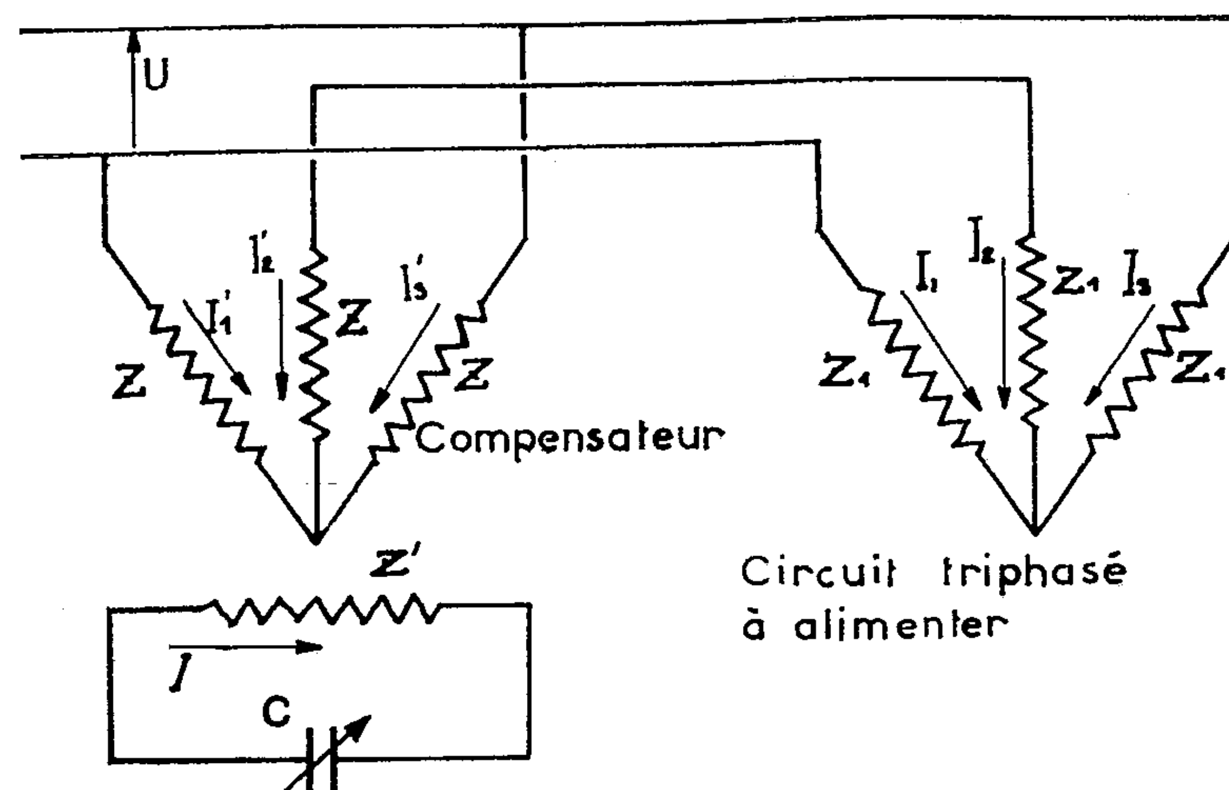


Fig. 1.

Les courants dans le circuit triphasé s'expriment, lorsque les conditions (5), (6) et (7) sont remplies par

$$I_1 = \frac{U_1}{\sqrt{3}\,R_1}\left[\frac{\sqrt{3}}{2} + j\frac{1}{2}\right], \qquad I_2 = -j\frac{U}{\sqrt{3}\,R_1} \qquad \text{et} \qquad I_3 = \frac{U}{\sqrt{3}\,R_1}\left[-\frac{\sqrt{3}}{2} + j\frac{1}{2}\right].$$

Ils constituent bien un système triphasé équilibré direct.

Par contre, les courants dans les différentes phases du compensateur sont

$$I'_1 = \frac{U}{2R_1}\left[1 - j\left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{R_1}{\mathcal{L}_1\omega} - \frac{\mathcal{L}_1\omega}{R_1}\right)\right], \qquad I'_2 = j\frac{U}{\sqrt{3}\,R_1}$$

et

$$I'_3 = \frac{U}{2R_1}\left[-1 + j\left(\frac{R_1}{\mathcal{L}_1\omega} - \frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{\mathcal{L}_1\omega}{R_1}\right)\right]$$

et forment un système triphasé déséquilibré.

L'étude de l'alimentation du circuit par un système inverse conduit, à l'aide d'une relation analogue à la relation (1), à la même valeur pour la réactance $1/C\omega$, tandis que le calage du secondaire devrait satisfaire à l'une des deux conditions

$$p\theta = \frac{2\pi}{3} + \alpha \qquad \text{ou} \qquad p\theta = -\frac{\pi}{3} + \alpha.$$

Afin de confirmer ces résultats théoriques, nous avons utilisé un compensateur de puissance fluctuante bipolaire de 2 600 VA et de tensions : primaire 220 V entre phases, secondaire 220 V. Le circuit triphasé étant constitué par un ensemble de résistances identiques, pouvant prendre diverses valeurs, nous avons obtenu les résultats donnés ci-après :

θ (degrés) expérimental.	(θ degrés) théorique.	C(μF) expérimental.	C(μF) théorique.	Ordre du système triphasé.	Cos φ monophasé.	P triphasé (W).
75° 30′ AV	76° AV	30,21	29,5	Direct	1	435
15° AR	16° AR	29,29	29,5	Inverse	0,985	435
62° 30′ AV	62° AV	59,84	56,4	Direct	0,865	857
0°	2° AR	56,03	56,4	Inverse	0,862	857
51° 30′ AV	53° AV	113,44	104,25	Direct	0,722	1277
11° 30′ AV	7° AV	112,23	104,25	Inverse	0,730	1277

L'examen de ce tableau montre que les valeurs théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les écarts observés pour la capacité mesurée, relative à une même charge, mais dans un cas correspondant au triphasé direct et dans l'autre au triphasé inverse, proviennent du fait que, par construction, le compensateur n'est pas parfaitement équilibré.

Le facteur de puissance monophasé correspond à un décalage avant qui augmente avec la charge triphasée et tend vers la valeur 0,707.

L'approximation faite en négligeant les résistances des différents enroulements est en pratique justifiée.

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) M. Teissie-Solier et P. Lalangue, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2185.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, E. N. S. E. E. H. T., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

OPTIQUE. — *Application de la méthode des harmoniques sphériques à l'étude de l'état de polarisation du rayonnement diffus.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Francis Perrin.

On étend la méthode de solution approchée par développement en série d'harmoniques sphériques à l'équation de transfert matricielle qui régit rigoureusement le rayonnement à l'intérieur d'une couche diffusante plane.

Pour tenir compte de l'effet polarisant de la diffusion et calculer l'état de polarisation du rayonnement à l'intérieur d'un milieu diffusant, il est commode de représenter les grandeurs lumineuses par une matrice composée de quatre paramètres. Nous utiliserons ici les paramètres récemment introduits par Kuščer et Ribarič [1] :

$$(1)\qquad I_2=\frac{Q-iU}{2};\qquad I_0=\frac{I-V}{2};\qquad I_{-0}=\frac{I+V}{2};\qquad I_{-2}=\frac{Q+iU}{2},$$

où I, Q, U, V sont les classiques paramètres de Stokes. L'intérêt des paramètres de Kuščer, est qu'ils se transforment suivant la loi simple $I'_m=I_m\,e^{im\varphi}$ dans une rotation d'angle φ des axes de référence.

La matrice de diffusion $\mathbf{P}(\theta)$ fonction de l'angle de diffusion θ et rapportée aux axes parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion, a pour terme général

$$(2)\qquad p_{mn}(\theta)=\sum_{l=\sup\left\{\begin{smallmatrix}|m|\\|n|\end{smallmatrix}\right.}^{L}\beta^l_{mn}\,P^l_{mn}(\cos\theta),$$

que nous supposons développé en série de fonctions de Legendre généralisées [1], [2] réelles.

L'équation de transfert matricielle s'écrit avec les notations habituelles [3] pour une couche diffusante plane éclairée par un faisceau parallèle

$$(3)\qquad \mu\frac{\partial\mathbf{I}(\tau;\mu,\varphi)}{\partial\tau}=\mathbf{I}(\tau;\mu,\varphi)-\frac{\varpi_0\,e^{\frac{\tau}{\mu_0}}}{4}\mathbf{P}(\mu,\varphi;\mu_0\varphi_0)\,\mathbf{F}$$
$$-\frac{\varpi_0}{4\pi}\int_{-1}^{+1}\int_0^{2\pi}\mathbf{P}(\mu,\varphi;\mu',\varphi')\,\mathbf{I}(\tau;\mu',\varphi')\,d\mu'\,d\varphi',$$

où la matrice de luminance $\mathbf{I}$ est rapportée aux axes parallèle et perpendiculaire au plan vertical passant par la direction considérée.

Kuščer et Ribarič [1] ont montré que, par application du théorème

d'addition des fonctions sphériques généralisées, on peut décomposer la matrice de diffusion rapportée aux mêmes axes sous la forme

$$\mathbf{P}(\mu, \varphi; \mu', \varphi') = \sum_{s=-\mathrm{L}}^{+\mathrm{L}} e^{is(\varphi-\varphi')} \mathbf{P}^s(\mu; \mu'), \tag{4}$$

où $\mathbf{P}^s(\mu; \mu')$ est une matrice de terme général

$$p^s_{mn}(\mu; \mu') = \sum_{l=\sup\left\{\begin{smallmatrix}|m|\\|n|\\|s|\end{smallmatrix}\right.}^{\mathrm{L}} \beta^l_{mn} \mathrm{P}^l_{sm}(\mu) \mathrm{P}^l_{sn}(\mu'). \tag{5}$$

Il est alors relativement facile d'étendre à l'équation de transfert matricielle la méthode que nous avions employée ([4]) pour l'équation de transfert fonctionnelle concernant la luminance totale, sans tenir compte de l'état de polarisation. Si l'on développe **I** sous la forme

$$\mathbf{I}(\tau; \mu, \varphi) = \sum_{s=-\mathrm{L}}^{+\mathrm{L}} e^{is(\varphi-\varphi_0)} \mathbf{I}^s(\tau; \mu), \tag{5}$$

l'équation de transfert se sépare en $(2\mathrm{L}+1)$ équations matricielles

$$\mu \frac{\partial \mathbf{I}^s(\tau; \mu)}{\partial \tau} = \mathbf{I}^s(\tau; \mu) - \frac{\varpi_0 e^{\frac{\tau}{\mu_0}}}{4} \mathbf{P}^s(\mu; \mu_0) \mathbf{F} - \frac{\varpi_0}{2} \int_{-1}^{+1} \mathbf{P}^s(\mu; \mu') \mathbf{I}^s(\tau; \mu') \, d\mu', \tag{7}$$

dont chacune peut se décomposer en quatre équations fonctionnelles

$$\mu \frac{\partial \mathrm{I}^s_m(\tau; \mu)}{\partial \tau} = \mathrm{I}^s_m(\tau; \mu) - \frac{\varpi_0 e^{\frac{\tau}{\mu_0}}}{4} \sum_n \sum_{l=\sup\left\{\begin{smallmatrix}|m|\\|n|\\|s|\end{smallmatrix}\right.}^{\mathrm{L}} \beta^l_{mn} \mathrm{P}^l_{sm}(\mu) \mathrm{P}^l_{sn}(\mu_0) \mathrm{F}_n - \frac{\varpi_0}{2} \sum_n \sum_{l=\sup\left\{\begin{smallmatrix}|m|\\|n|\\|s|\end{smallmatrix}\right.}^{\mathrm{L}} \beta^l_{mn} \mathrm{P}^l_{sm}(\mu) \int_{-1}^{+1} \mathrm{P}^l_{sn}(\mu') \mathrm{I}_n(\tau; \mu') \, d\mu'; \tag{8}$$

le terme $\sum_n$ exprime la somme pour les quatre valeurs $n = +2, +0, -0, -2$.

Développons I^s_m en série de fonctions de Legendre généralisées

$$\mathrm{I}^s_m(\tau; \mu) = \sum_{l=\sup\left\{\begin{smallmatrix}|m|\\|s|\end{smallmatrix}\right.}^{\mathrm{K}} (2l+1) \mathrm{A}^l_{sm}(\tau) \mathrm{P}^l_{sm}(\mu), \tag{9}$$

que nous limitons à un ordre K de la forme $\mathrm{K} = 2p - 1 + \sup\left\{\begin{smallmatrix}|m|\\|s|\end{smallmatrix}\right\}$. En groupant dans (8) les termes en $\mathrm{P}^l_{sm}(\mu)$ et en utilisant les propriétés

d'orthogonalité et de récurrence des fonctions de Legendre généralisées, on obtient pour les coefficients $A^l_{sm}(\tau)$ d'ordre s un système de $8p$ équations différentielles linéaires

$$(10)\quad \frac{\sqrt{(l+m)(l-m)(l+s)(l-s)}}{l}\frac{dA^{l-1}_{sm}}{d\tau} + \frac{ms(2l+1)}{l(l+1)}\frac{dA^l_{sm}}{d\tau} + \frac{\sqrt{(l+1+m)(l+1-m)(l+1+s)(l+1-s)}}{l+1}\frac{dA^{l+1}_{sm}}{d\tau} = (2l+1)A^l_{sm} - \varpi_0\sum_n \beta^l_{mn}A^l_{sn} - \frac{\varpi_0 e^{\frac{\tau}{\mu_0}}}{4}\sum_n \beta^l_{mn}F_n P^l_{sn}(\mu_0),$$

où $m = +2, +0, -0, -2$; $l = \sup\{|m|, |s|\}, \ldots, (K-1), K$; les β^l_{mn} sont identiquement nuls pour $l > L$ et $l < |m|$ ou $|n|$.

La solution du système (10) est la somme de la solution générale du système homogène associée et d'une solution particulière

$$(11)\quad A^l_{sm}(\tau) = \sum_i l^i_s g^l_{sm}(\nu^i_s)e^{\nu^i_s\tau} + h^l_{sm}e^{\frac{\tau}{\mu_0}}.$$

Les g_{sm} sont définis à partir de g^s_{s0} pris arbitrairement égal à 1 par le système homogène

$$(12)\quad \nu_s\left[\frac{\sqrt{(l+m)(l-m)(l+s)(l-s)}}{l}g^{l-1}_{sm} + \frac{ms(2l+1)}{l(l+1)}g^l_{sm} + \frac{\sqrt{(l+1+m)(l+1-m)(l+1+s)(l+1-s)}}{l+1}g^{l+1}_{sm}\right] = (2l+1)g^l_{sm} - \varpi_0\sum_n \beta^l_{mn}g^l_{sn}$$

et les ν^i_s sont les valeurs de ν_s qui rendent compatibles les équations de ce système, c'est-à-dire que ν^i_s sont les racines du déterminant des coefficients de (12). Les h^l_{sm} sont définis par le système qui se déduit de (12) en remplaçant ν_s par $1/\mu_0$ et en ajoutant dans le deuxième membre le terme $-\varpi_0\sum_n \beta^l_{mn}P^l_{sn}(\mu_0)F_n/4$. Les constantes arbitraires l^i_s sont évidemment à calculer à partir des conditions aux limites du problème.

On peut vérifier facilement que dans le cas d'une lumière incidente naturelle et d'une diffusion ne polarisant pas ($I_2 = I_{-2} = 0$; $I_0 = I_{-0} = I/2$) on retrouve les formules établies précédemment [4].

(*) Séance du 29 mai 1961.

[1] I. Kuščer et M. Ribarič, *Optica Acta*, 6, 1959, p. 42.
[2] I. M. Gel'fand et Z. Y. Šapiro, *Amer. Math. Soc. Transl.*, 2, 1956, p. 207.
[3] S. Chandrasekhar, *Radiative Transfer*, Oxford University Press, 1950.
[4] J. Lenoble, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2087.

(*Institut de Physique, Lille.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Le spectre d'absorption infrarouge des harmoniques et des combinaisons des vibrations internes de la calcite, de la dolomite et de la magnésite entre* 1400 *et* 700 cm^{-1}. Note (*) de Mme **Jeannine André-Louisfert**, présentée par M. Jean Lecomte.

Détermination de la fréquence de la vibration dégénérée de valence de la calcite, de la dolomite et de la magnésite. Attribution aux harmoniques et combinaisons des vibrations internes des maximums mésurés entre 1 400 et 7 000 cm^{-1}.

L'interprétation du spectre des vibrations internes de ces carbonates devient aisée, si l'on admet l'existence d'une résonance de Fermi entre la vibration dégénérée de valence Eu_1 et la combinaison $Eg_2 + Eu_2$ [1] et si l'on tient compte du fait que pour chacun d'eux les fréquences $Eu_2 + Eg_2$ sont assez voisines de celles de Eu_1 et Eg_1.

1. 1380-1520 cm^{-1} (Eu_1). — Parmi le grand nombre de maximums pointables dans la région de grande absorption autour de 1380-1520 cm^{-1}, nous mesurons pour chaque carbonate les deux plus importants à

Calcite............	1 380 cm^{-1}	$Eg_2 + Eu_2$	1 480 Eu_p
Dolomite..........	1 400 »	»	1 500 »
Magnésite..........	1 420 »	»	1 520 »

Un raisonnement, analogue à celui que nous avons exposé [2] pour la calcite, nous conduit à les attribuer aux vibrations notées en regard de chaque nombre d'onde et à admettre la fréquence suivante pour la vibration dégénérée de valence Eu_1, avant sa perturbation par résonance de Fermi :

	Calcite.	Dolomite.	Magnésite.
Eu_1.................	1 430	1 450	1 470 cm^{-1}

le rapprochement de cette fréquence avec celle de la vibration de combinaison $Eu_2 + Eg_2$:

$Eu_2 + Eg_2$ [2]........	1 432	1 451	1 481 cm^{-1}

explique la possibilité d'une résonance de Fermi entre les deux.

2. 1520-7000 cm^{-1}. *Région des harmoniques et combinaisons de* Eu_1 *avec les autres vibrations internes.* — Nous allons voir que *cette résonance de Fermi influence tout le spectre des combinaisons des vibrations internes.* En effet, cette partie du spectre se présente (*fig.*) comme une suite de bandes intenses, que nous avons numérotées de 1 à 12, dont la plupart se composent d'un maximum fort accompagné d'un plus faible, et qui semblent se reproduire à des intervalles assez réguliers : l'écart de fréquences entre deux bandes voisines varie de 330 à 400 cm^{-1}. La somme de deux écarts se trouve donc très proche de la fréquence Eu_2 ou de la moitié de la fréquence Eu_1, et l'on vérifie, pour chaque carbonate, que les bandes 2,

4, 6, 8, 10, 12 sont bien attribuables aux vibrations dégénérées harmoniques ou en combinaisons. Le maximum intense de ces bandes correspond à la vibration Eu_1, tandis que le second plus faible répond à la vibration

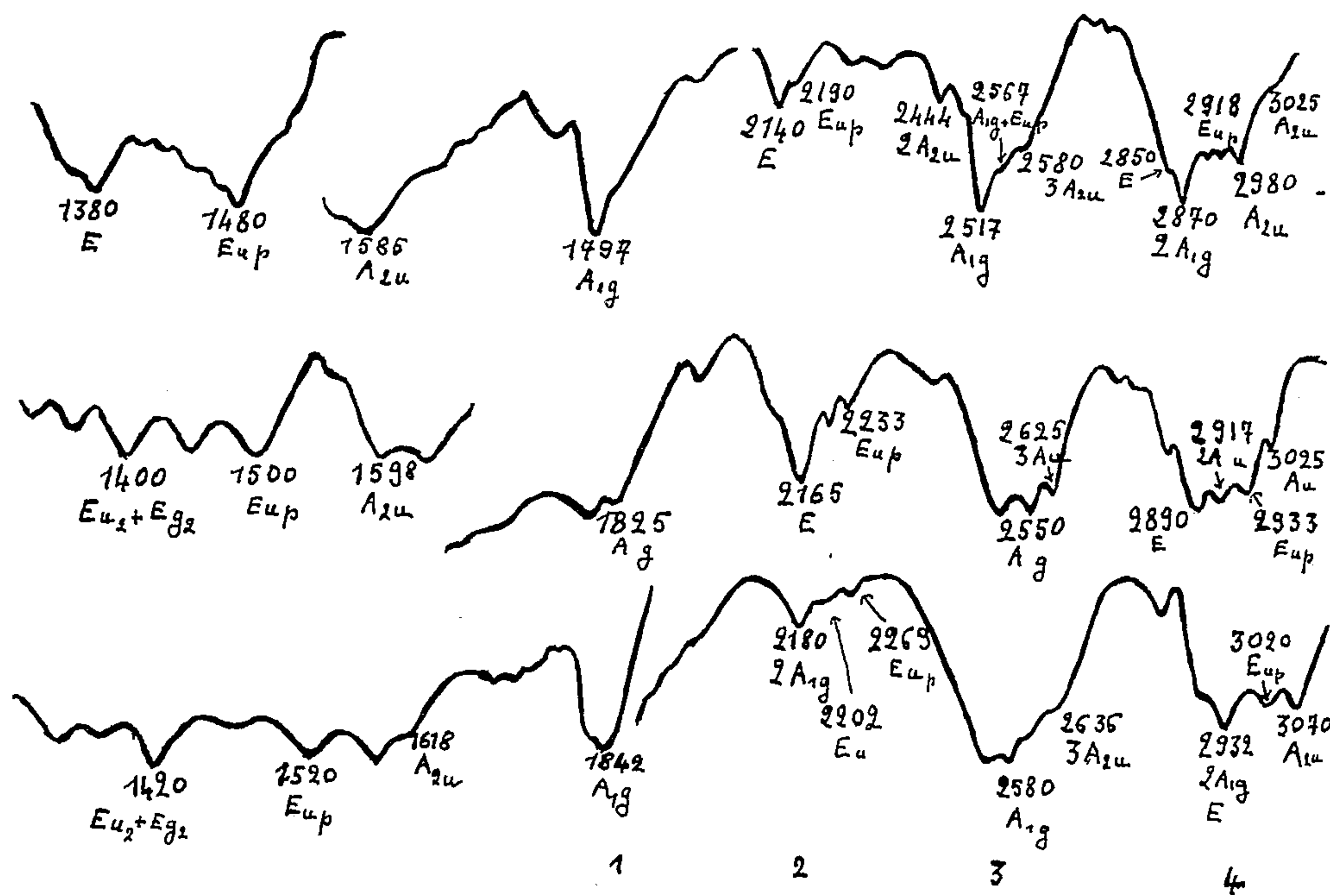


Fig. 1.

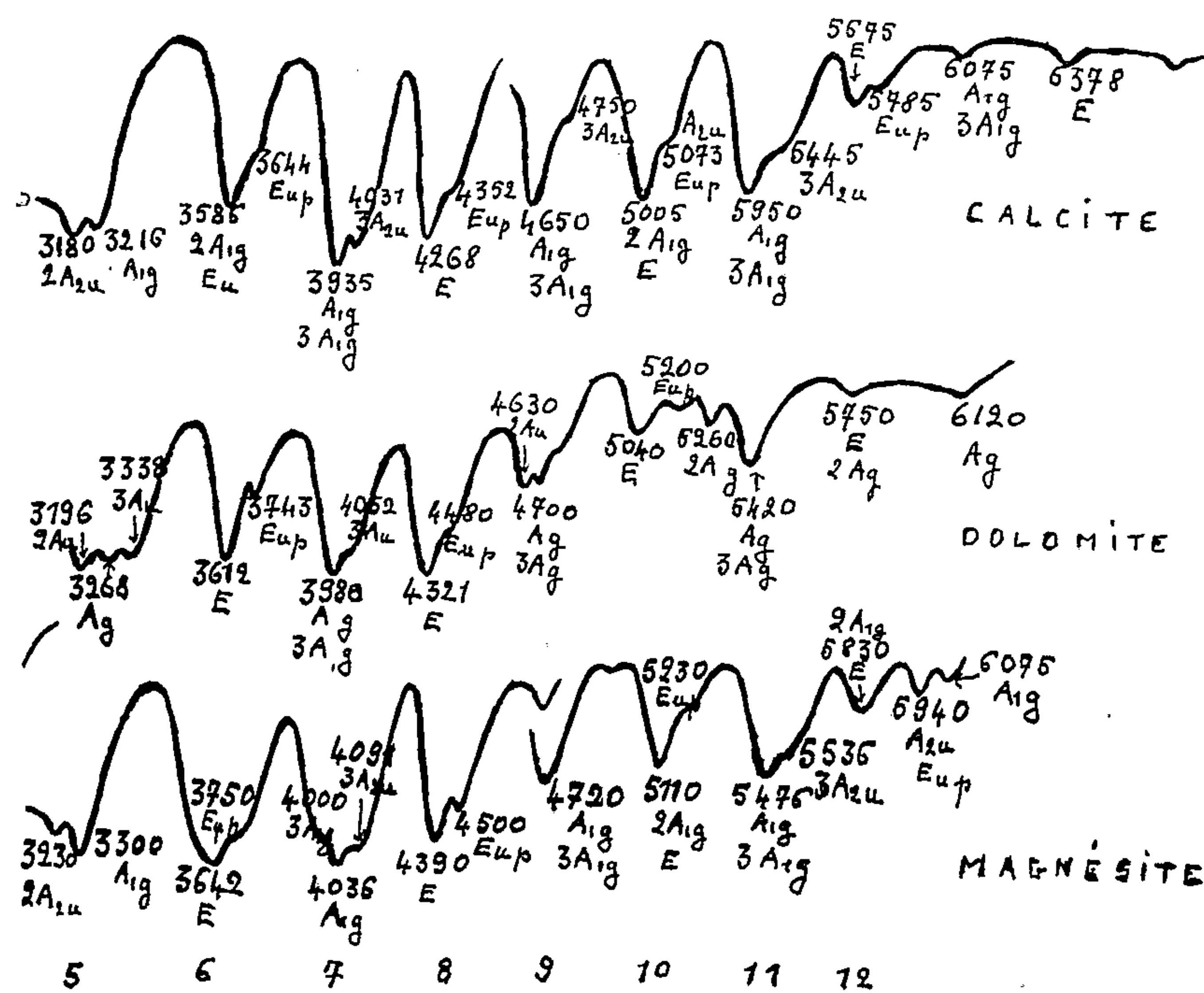


Fig. 2.

perturbée Eu_p. Nous les noterons d'une manière très générale $Eu_1 + nE$ et $Eu_p + nE$, n étant un nombre qui peut prendre les valeurs 1, 2, 3 tandis que E représente indifféremment Eu_1, Eu_2, Eg_1, Eg_2.

Les attributions des autres bandes se montrent faciles, si nous continuons à regarder l'ensemble des spectres comme des combinaisons des vibrations dégénérées aux niveaux 1, 2, 3, 4, etc. avec les autres vibrations internes, ce qui revient à remplacer dans le raisonnement précédent Eu_1 et Eu_p par A_{2u}, $2\,A_{2u}$, $3\,A_{2u}$, A_{1g}, $2\,A_{1g}$, $3\,A_{1g}$ ou lorsqu'il s'agit de la dolomie Au, $2\,Au$, $3\,Au$, Ag, $2\,Ag$, $3\,Ag$.

Le calcul, méthode banale et fastidieuse, et une méthode graphique, qui sera exposée dans un travail plus complet, très imagée et parlante, nous ont amenée aux mêmes conculsions.

Remarque. — Il est facile de vérifier que la fréquence de A_{1g} se trouve très proche de celle de $E_1 + E_2$, de sorte que les fréquences de combinaisons $2\,A_{1g} + n\,E$ sont très voisines de celles de $n\,E_1 + n\,E_2$. La même similitude se rencontre entre $3\,A_{1g}$ et $A_{1g} + E_1 + E_2$. Les maximums correspondant à ces fréquences apparaissent donc souvent confondus avec la dispersion de nos appareils.

Conclusion. — Comme nous l'avons déjà dit précédemment ([2]) et ([3]) : si l'on prend, pour chaque carbonate, les fréquences des bandes correspondantes et des combinaisons analogues, on constate que la fréquence de la combinaison de la dolomite se trouve être la moyenne arithmétique entre celle de la calcite et celle de la magnésite.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) Pour la nomenclature, *voir* J. Louisfert, *Comptes rendus*, 241, 1958, p. 940.

(2) J. Louisfert, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1497.

(3) J. Louisfert, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1150.

(*Département infrarouge, Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Première énergie d'ionisation des éléments de la matière caractérisés par leurs électrons s et p des couches externes* (1 *à* 7). Note de Mlle **Rose Aynard**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que l'énergie totale d'un atome, selon Zener, est celle nécessaire pour extraire tous les électrons de l'atome jusqu'à une distance infinie sans fournir d'énergie cinétique. Théoriquement on peut calculer cette énergie, soit par la méthode statistique de Thomas-Fermi (1), soit par la méthode du champ self-consistent de Hartree (2), soit par la méthode variationnelle de Zener-Slater (3). La première méthode ne donne pas de résultats très précis; par la seconde on pourrait avoir une bien meilleure approximation mais elle est difficilement applicable pour les atomes à grand nombre de charges.

Pour la troisième, Zener donne l'énergie totale d'un atome sous la forme $[(Z - \varepsilon)/n^*]^2$ en termes de Rydberg, où $Z - \varepsilon$ est le champ effectif de l'atome, Z le numéro atomique, ε la constante d'écran, n^* le nombre quantique effectif. Slater donne une règle d'application assez compliquée avec différents termes correctifs additionnels selon les cas. De plus, les constantes ε et n^* ont été ajustées par lui pour que l'énergie théorique ait la meilleure concordance possible avec l'énergie expérimentale. Toutefois ses résultats sont souvent assez approximatifs. Ceux relatifs à la série des alcalins sont consignés au tableau I (4).

En général on utilise les données expérimentales dans les calculs où entrent les valeurs des énergies d'ionisation des atomes. Franck et Hertz ont effectué les premières mesures en 1913 à partir des chocs électroniques sur des atomes métalliques. On obtient ces résultats de façon plus précise en mesurant la fréquence limite des séries principales des spectres des vapeurs métalliques où apparaît le spectre continu après le spectre quantifié. Ces méthodes sont surtout précises dans le cas des atomes métalliques. Pour certains éléments du tableau périodique on ne connaît que des valeurs approximatives ou déduites par interpolation.

1. Le volume atomique est lié, comme on sait, à l'énergie de première ionisation de l'atome, par suite à son rayon et de telle sorte que pour un atome à grand rayon, l'énergie d'ionisation est inférieure à celle d'un atome à rayon de moindre grandeur.

En effet, pour un volume atomique donné, les électrons sont moins faciles à extraire d'un petit volume que d'un grand. D'autre part, on sait que l'énergie d'ionisation varie périodiquement avec le numéro atomique et que, de plus, elle croît des éléments lourds aux éléments légers.

Il est donc intéressant de considérer les atomes dans leur ensemble et en fonction du remplissage successif, soit des couches externes, soit des couches internes, comme je l'ai fait auparavant.

Par cette méthode, j'ai établi précédemment les courbes caractéristiques des rayons des éléments de la matière en fonction : (1) de leurs électrons s et p croissants ([3]) et (2) de leurs électrons d et f.

Les courbes (1) étaient de la forme

$$r(s, p) = \mathrm{A}\, e^{-\frac{a'}{(s,p)}} + \mathrm{B}\, e^{-\frac{b'}{(s,p)^2}} \tag{I}$$

Les huit courbes obtenues avaient l'allure des courbes de Morse.

2. En considérant le problème de l'énergie d'ionisation sous le même angle, on doit trouver ici des courbes inversées par rapport aux (s, p) croissants.

Je prends ici une fonction de la forme

$$\mathrm{E}_i(s, p) = \mathrm{A}\, e^{-\frac{(s,p)}{a''}} + \mathrm{B}\, e^{-\frac{(s,p)^2}{b''}}, \tag{II}$$

En déterminant les valeurs des constantes à partir des données expérimentales des énergies d'ionisation (Landolt, 1950), j'obtiens les fonctions suivantes en électrons-volts :

$$\mathrm{E}_i(1s) = 27\left(\frac{e^{-\frac{s}{27.5,4}}}{5,4} + \frac{e^{-\frac{s^2}{3}}}{2,23}\right)\ \mathrm{eV}, \tag{1}$$

$$\mathrm{E}_i(2s) = 27\left(\frac{e^{-\frac{s}{27.3,68}}}{3,68} + \frac{e^{-\frac{s^2}{6}}}{0,78}\right)\ \mathrm{eV}, \tag{2}$$

$$\mathrm{E}_i(1p) = 27\left(\frac{e^{-\frac{s}{27.19,71}}}{\sqrt{19,71}} + \frac{e^{-(p-4)^2}}{5,17}\right)\ \mathrm{eV}, \tag{3}$$

$$\mathrm{E}_i(2p) = 27\left(\frac{e^{-\frac{s}{27.9,30}}}{\sqrt{9,30}} + \frac{e^{-(p-5)^2}}{4,4}\right)\ \mathrm{eV}, \tag{4}$$

$$\mathrm{E}_i(3p) = 27\left(\frac{e^{-\frac{s}{27.4,752}}}{\sqrt{4,752}} + \frac{e^{-(p-6)^2}}{4,06}\right)\ \mathrm{eV}, \tag{5}$$

$$\mathrm{E}_i(4p) = 27\left(\frac{e^{-\frac{s}{27.4,84}}}{\sqrt{4,84}} + \frac{e^{-(p-7)^2}}{5}\right)\ \mathrm{eV}, \tag{6}$$

$$\mathrm{E}_i(5p) = 27\left(\frac{e^{-\frac{s}{27.3}}}{\sqrt{3}} + \frac{e^{-(p-8)^2}}{3,55}\right)\ \mathrm{eV}, \tag{7}$$

$$\mathrm{E}_i(6p) = 27\left(\frac{e^{-\frac{s}{27\sqrt{2}.1,61}}}{\sqrt{1,61}} + \frac{e^{-(p-9)^2}}{3}\right)\ \mathrm{eV}. \tag{8}$$

On obtient les valeurs et les courbes à partir de ces fonctions ([4]).

Remarque I. — On peut écrire les expressions précédentes sous la forme

$$\mathrm{E}_i(s, p) = \mathrm{R}_i\left(\frac{e^{-\frac{(s,p)}{a\mathrm{R}_i}}}{a} + \zeta\right), \qquad \text{avec} \quad \zeta = \mathrm{B}\, e^{-\frac{(s,p)^2}{b}},$$

au dénominateur a devient $\sqrt{a}$ pour les courbes $E_i(p)$ [de (3) à (8)]

$$R_i = \frac{me^4}{h^2} = 27 \text{ eV} = \text{Cte de première ionisation.}$$

Remarque II. — On pourrait obtenir le numéro atomique 113 sur une courbe hypothétique $E_i(7p)$ réduite à un point pour $p = 43$, et son énergie d'ionisation, soit $E_{i(113)}(7p) = 10{,}5$ eV environ.

(1) THOMAS et FERMI, voir *Bibl.*, 1928.
(2) HARTREE, *Rep. Prog. Phys.*, 2, n° 113, 1948; *Calculation of atomic Structures*, Chapman and Hall, 1957.
(3) ZENER et SLATER, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 51 et 57.
(4) Publiés ultérieurement.
(5) R. AYNARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2683.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur une méthode de détermination du spin du noyau composé dans la diffusion des neutrons par des noyaux polarisés.* Note (*) de M. **Pierre-Gilles de Gennes**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans une cible formée par un matériau magnétique, il existe aux basses températures, un terme croisé entre la diffusion nucléaire résonnante et la diffusion magnétique des neutrons. Ce terme permet, dans des cas favorables, de déterminer le spin du noyau composé sans utiliser des neutrons polarisés.

1. L'amplitude de diffusion pour la diffusion élastique d'un neutron (de spin S) par un noyau (de spin I) est, si l'on se limite à la diffusion *s* de la forme

$$(1)\qquad \begin{cases} a_n = a_p + a_r g_J\left(1 + \xi_J\, \vec{I}.\vec{S}\right), \\ a_r = \dfrac{1}{2}\lambda \dfrac{\Gamma_n}{E - E_0 + \dfrac{1}{2} i \Gamma}, \end{cases}$$

a_p est l'amplitude potentielle (prise scalaire pour simplifier), et a_r est l'amplitude de résonance pour l'état virtuel d'énergie E_0, de largeur Γ, de spin total $J = I \pm 1/2$.

Enfin

$$g_J = \begin{cases} \dfrac{I+1}{2I+1} \\ \dfrac{I}{2I+1} \end{cases} \qquad \xi_J = \begin{cases} \dfrac{2}{I+1}, & J = I + \dfrac{1}{2}; \\ -\dfrac{2}{I}, & J = I - \dfrac{1}{2}. \end{cases}$$

Pour des neutrons non polarisés et quel que soit l'état de polarisation du noyau la section efficace correspondante est

$$(2)\qquad \frac{d\sigma}{d\Omega} = g_J\, |a_r + a_p|^2 + (1 - g_J)\, |a_p|^2 = b^2.$$

2. Si l'on veut obtenir plus d'informations sur l'état résonnant en utilisant uniquement la diffusion nucléaire, il faut diffuser des neutrons polarisés sur des noyaux polarisés. Nous allons montrer que dans les matériaux *magnétiques*, toutefois, il n'est pas nécessaire que la source des neutrons soit polarisée. L'amplitude de diffusion par un ion magnétique vaut

$$(3)\qquad a = a_n - 2m\,\vec{S}.\vec{T},$$

où

$$m = 1{,}91\,\frac{e^2}{m_e c^2}\,F(\vec{q}),$$

$\hbar\vec{q}$ est la variation d'impulsion du neutron, F est un facteur de forme normalisé par F (o) = 1, et $\vec{T}$ un vecteur qui, lorsque q n'est pas trop grand ($q^{-1} >$ rayon ionique) est proportionnel à la composante du moment

magnétique perpendiculaire à $\vec{q}$. Dans le groupe du fer $\vec{T} = 1/2 \left(g_e \vec{S}_e\right)_\perp$. Dans le groupe des terres rares $\vec{T} = 1/2\left(g_e \vec{J}_e\right)_\perp$ où g_e est le facteur de séparation spectroscopique, $\vec{S}_e$ le moment angulaire de spin, $\vec{J}_e$ le moment angulaire total de l'ion.

La section efficace correspondant à (3) pour les neutrons non polarisés est

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 - \langle \vec{I}.\vec{T} \rangle g_J \xi_J m \operatorname{Re}\{a_r\} + m^2 \langle T^2 \rangle. \tag{4}$$

Dans un cristal où les spins électroniques sont fortement alignés, et où il existe un couplage hyperfin important, la moyenne thermique $\langle \vec{I}.\vec{T} \rangle$ n'est pas nulle aux basses températures. Elle ne s'annule pas non plus quand on fait la somme de (4) sur les atomes du diffuseur : par exemple, pour un antiferromagnétique à deux sous-réseaux $\langle \vec{I}.\vec{T} \rangle$ est le même en grandeur et en signe sur les deux sous-réseaux. Il y aura donc une variation de $d\sigma/d\Omega$ avec la température. Si le signe du champ local responsable du terme $\langle \vec{I}.\vec{T} \rangle$ est connu, l'expérience fournit donc le signe de ξ_J et la valeur de J.

3. L'importance de l'effet est mesurée par le rapport du terme croisé aux termes directs

$$\rho = \frac{\langle \vec{I}.\vec{T} \rangle m g_J |\xi_J| \operatorname{Re}\{a_r\}}{b^2 + m^2 \langle T^2 \rangle}. \tag{5}$$

Le maximum de ρ est obtenu lorsque

$$m^2 \langle T \rangle^2 \cong m^2 \langle T^2 \rangle = b^2, \tag{6}$$

c'est-à-dire lorsque les diffusions purement nucléaire et purement magnétique sont égales. Il vaut

$$\rho_{max} = \frac{\langle I \rangle}{2I+1} \frac{\operatorname{Re}\{a_r\}}{b}. \tag{7}$$

La situation la plus favorable est donc réalisée lorsqu'on est au voisinage de la résonance considérée (mais pas exactement dessus, puisque $\operatorname{Re}\{a_r\}$ s'annule à cette énergie) et, de préférence, du côté où il y a interférence destructive entre la diffusion résonnante et la diffusion potentielle (pour réduire b). L'ordre de grandeur de ρ_{max} est toujours $\langle I \rangle/(2I + 1)$.

4. Considérons par exemple la résonance du ^{159}Tb à 3,35 eV pour laquelle

$$\Gamma_n = 0{,}43 . 10^{-3}\ \text{eV}, \qquad \Gamma = 90 . 10^{-3}\ \text{eV}.$$

L'amplitude de diffusion résonnante est au maximum de 10^{-12} cm. L'amplitude magnétique se déduit des considérations suivantes : l'ion Tb^{3+} qui existe effectivement dans le métal est dans un état $^7F_6$ pour lequel $g_e = 3/2$, donc

$$T_{max} = 4{,}5 \qquad \text{et} \qquad m T_{max} = 2{,}4 . 10^{-12}.$$

On peut donc réaliser la condition (6) en ajustant l'amplitude magnétique, soit par l'effet de $F(q)$, soit en rapprochant les moments magnétiques de la direction $\vec{q}$. Enfin le taux de polarisation nucléaire est connu grâce à une mesure récente du champ local ([1]). La fréquence de résonance des noyaux ^{159}Tb est $\nu \cong 3\,000$ Mc, et

$$\langle I \rangle = \frac{1}{3} I(I+1) \frac{h\nu}{kT}. \tag{8}$$

Ici $I = 3/2$, $\rho_{max} = 5\ \%$ pour $T = 1°K$. On aurait encore un effet notable avec $T = 2°K$, température assez facile à obtenir par les moyens classiques. L'expérience pourrait être faite en comparant la diffusion à 2°K et à une température plus élevée (mais pas trop élevée pour éviter les effets parasites dus à l'agitation thermique).

5. Nous n'avons considéré jusqu'ici que la diffusion par des atomes indépendants. Il est possible d'envisager toutefois (pour les résonances de basses énergies), l'étude de raies de Bragg résultant d'une diffusion cohérente. Pour le cas le plus simple (une seule espèce d'atomes magnétiques) l'amplitude correspondante est

$$a = \sum_i e^{i\vec{q}.\vec{R}_i} \left[a_n(i) - 2m\, \vec{S}_n . \vec{T}_i \right], \tag{9}$$

où $a_n(i)$ est l'amplitude nucléaire relative au noyau (i). Si l'on sépare dans $|a|^2$ le terme singulier correspondant aux raies de Bragg, on obtient pour des neutrons non polarisés

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Bragg}} = \sum_{ij} e^{i\vec{q}.\vec{R}_{ij}} \Big[|a_p + g_J a_r|^2 + \left|\frac{a_r}{2I+1}\right|^2 \langle \vec{I}_i \rangle \langle \vec{I}_j \rangle - m^2 \langle \vec{T}_i \rangle \langle \vec{T}_j \rangle - m g_J \xi_J \operatorname{Re}\{a_r\} \langle \vec{I}_i \rangle \langle \vec{T}_j \rangle \Big]. \tag{10}$$

Le premier terme du crochet a les règles de sélection qui correspondent aux raies de Bragg nucléaires. Tous les autres contribuent seulement aux raies « magnétiques » (au moins pour une interaction hyperfine scalaire). Si ces deux groupes de raies ont des positions différentes (structures antiferromagnétiques) on peut, en choisissant une raie du deuxième groupe, éliminer le premier terme. Le deuxième terme est petit (du deuxième ordre par rapport au taux de polarisation) et le rapport ρ devient

$$\rho = 2 \frac{\langle I \rangle}{2I+1} \frac{\operatorname{Re}\{a_r\}}{m \langle T \rangle}.$$

On peut espérer obtenir dans ce cas des valeurs de ρ qui soient notablement supérieures au taux de polarisation.

(*) Séance du 29 mai 1961.

([1]) J. Hervé et P. Veillet, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 99.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Méthode expérimentale pour déterminer le coefficient axial de mélange dans une couche fixe.* Note (*) de MM. **Eli Ruckenstein** et **Octavian Smigelschi**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Le processus longitudinal de mélange qui a lieu dans un fluide s'écoulant à travers une couche fixe est habituellement représenté par un modèle de diffusion. Autrement dit, pour le transport axial de masse dû au mélange, il est possible d'utiliser une expression analogue à celle proposée par Fick pour le processus de diffusion moléculaire. Une telle représentation est applicable à tout processus pouvant être considéré comme constitué par un processus élémentaire répété un grand nombre de fois. Dans le cas d'une couche fixe, le processus qui a lieu lorsque le fluide coule à travers un rang de particules solides représente un tel processus élémentaire.

Cette Note a pour but de présenter une nouvelle méthode expérimentale pour déterminer les valeurs locales des coefficients de mélange et donc de justifier l'application du modèle de diffusion à l'écoulement des fluides à travers une couche fixe de particules.

Cette méthode expérimentale est une extension de la méthode de détermination du mélange provoqué dans un liquide par un ensemble de gouttes ou de bulles en mouvement, méthode utilisée antérieurement par les auteurs [1].

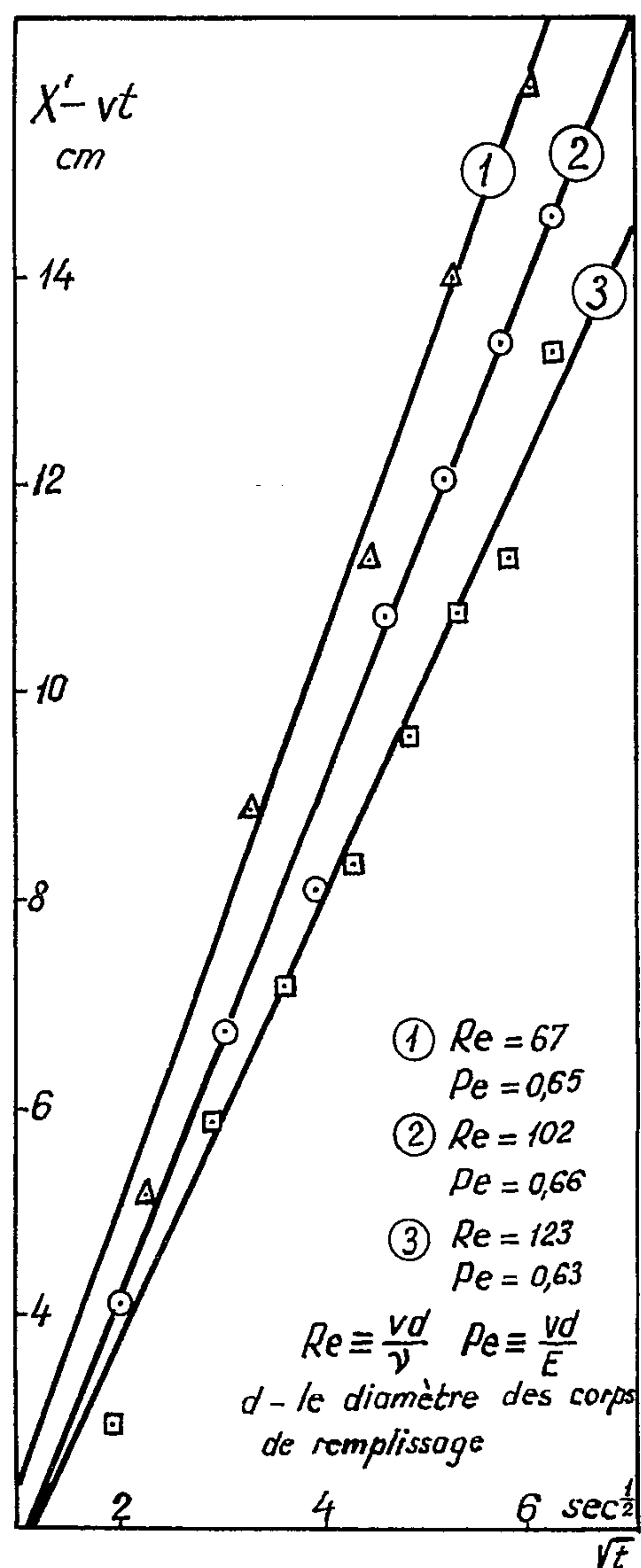
2. On utilise un assez long tube vertical de verre, à remplissage, qui peut être séparé par l'intermédiaire d'une plaque coulissante séparant le tube en deux zones. Dans la zone supérieure on introduit une solution A′ et dans la zone inférieure une solution B′, choisies de manière que les constituants actifs A et B des deux solutions réagissent chimiquement selon une réaction extrêmement rapide et pratiquement irréversible. (Nous avons utilisé des solutions aqueuses de HCl et NaOH.) Grâce au mélange produit par l'écoulement du liquide à travers le remplissage, le front de réaction se déplace (à partir du moment où le liquide du tube est mis en mouvement par le retrait de la plaque séparatrice) par rapport à une origine qui se meut avec le liquide. Le déplacement du front de réaction est rendu visible par l'introduction d'un indicateur de virage.

Comme la réaction est extrêmement rapide et pratiquement irréversible, la zone de réaction aura une épaisseur négligeable. Il y aura donc deux zones distinctes de diffusion, l'une dans laquelle diffuse le constituant actif A, et l'autre dans laquelle diffuse le constituant actif B.

Le modèle de diffusion nous permet alors d'écrire :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = E\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial c_B}{\partial t} = E\frac{\partial^2 c_B}{\partial x^2}, \qquad (1)$$

où c_A et c_B sont les concentrations des deux constituants actifs, t le temps, mesuré à partir de la mise en mouvement du liquide, x la distance à l'origine mobile du système et E le coefficient de mélange.



En utilisant les conditions initiales et à la limite suivantes :

$$c_A = c_{A,i} \quad \text{pour} \quad -\infty < x < 0 \quad \text{et} \quad t = 0;$$

$$c_B = c_{B,i} \quad \text{pour} \quad 0 < x < \infty \quad \text{et} \quad t = 0;$$

$$c_A = c_B = 0 \quad \text{pour} \quad x = x';$$

$$\left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right)_{x=x'} + \left(\frac{\partial c_B}{\partial x}\right)_{x=x'} = 0,$$

x' étant la distance du front de réaction par rapport à l'origine mobile, on obtient les équations

$$(2)\qquad \begin{cases} c_A = \dfrac{c_{A,i} - c_{B,i}}{2} - \dfrac{c_{A,i} + c_{B,i}}{2} \operatorname{erf} \dfrac{x}{2\sqrt{Et}}, \\ c_B = \dfrac{c_{B,i} - c_{A,i}}{2} + \dfrac{c_{A,i} + c_{B,i}}{2} \operatorname{erf} \dfrac{x}{2\sqrt{Et}}. \end{cases}$$

Si X′ est la distance du front de réaction à la plaque qui séparait les deux zones au moment initial, alors

$$(3)\qquad X' = vt + x',$$

v étant la vitesse d'écoulement du liquide. A partir des équations (2) et (3) on obtient

$$(4)\qquad \operatorname{erf} \frac{X' - vt}{2\sqrt{Et}} = \frac{c_{A,i} - c_{B,i}}{c_{A,i} + c_{B,i}}.$$

En déterminant X′ en fonction du temps t, nous avons obtenu pour le coefficient de mélange E des valeurs en concordance avec celles obtenues par divers autres auteurs ([2]), ([3]).

En dehors de cela, vu que la courbe X′ en fonction du temps t concorde d'une manière satisfaisante avec une équation du type (4) (*fig.* 1), on peut conclure que le modèle de diffusion peut être utilisé pour la représentation du processus de mélange dans un liquide s'écoulant à travers une couche fixe.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) E. Ruckenstein et O. Smigelschi, *Revista de Chimie* (Bucarest), nº 4, 1959, p. 211.
(2) E. A. Ebach et R. R. White, *A. I. Ch. E. Journal*, 4, nº 2, 1958, p. 161.
(3) A. W. Liles et C. I. Geankoplis, *A. I. Ch. E. Journal*, 6, nº 4, 1960, p. 591.

(*Institut Polytechnique, Bucarest.*)

SPECTROCHIMIE. — *Étude spectroscopique de la photolyse du toluène en solution rigide à* 77°K. Note (*) de Mlle **Lydie Grajcar** et M. **Sydney Leach**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la photolyse du toluène dans diverses solutions rigides à 77°K par spectroscopie d'absorption et de luminescence. Un triène substitué et des radicaux benzyles sont formés. Au réchauffement, ceux-ci réagissent avec de l'oxygène pour former le benzaldéhyde. On discute brièvement le mécanisme de formation de benzaldéhyde par photolyse de cristaux de toluène à basse température.

Au cours d'une étude spectrale de la photolyse ultraviolette du α-chlorotoluène en solution à 77°K (1) nous avons observé l'apparition de bandes qui pourraient être dues, soit au toluène, soit au dibenzyle. L'étude de la photolyse de ces corps en solution à basse température s'imposait. La présente Note est consacrée au toluène; les résultats sur le dibenzyle seront discutés ailleurs (2).

Expériences. — Le toluène a été étudié dans trois solutions différentes :

1° isopentane;

2° M. P. (mélange de 2 parties en volume de méthylcyclohexane et 3 parties d'isopentane);

3° E. P. A. (mélange de 5 parties en volume d'éther éthylique, 5 parties d'isopentane et 2 parties d'alcool éthylique).

Ces solutions, non dégazées, ont été irradiées à 77°K, à des concentrations de 10^{-2} et 10^{-3} M/l, par une lampe à basse pression Hg-Ar sans filtre, émettant principalement la raie λ 2 537 Å. Les spectres d'absorption ultraviolette et de luminescence à 77°K ont été observés avant et après les irradiations au moyen d'un spectrographe Hilger E 517. Les temps d'irradiation variaient entre 2 et 120 mn. Pour exciter la luminescence nous nous sommes servis d'une lampe Hg-Ar basse pression avec filtre laissant passer presque uniquement la raie λ 2 537 Å. Les montages et techniques utilisés ont été décrits ailleurs (3).

Résultats. — Nous observons, *avant irradiation* :

— le spectre d'absorption du toluène comportant un groupe de bandes de λλ < 2 690 Å;

— des bandes de fluorescence entre λλ 2 690 et 3 000 Å;

— des bandes de phosphorescence entre λλ 3 459 et 4 238 Å. Le spectre de phosphorescence est relativement moins intense dans l'isopentane témoignant ainsi que ce solvant est moins rigide à 77°K que le M. P. ou l'E. P. A. (3).

Après quelques minutes d'irradiation, nous observons, pour les solutions dans le M. P. et l'E. P. A., une bande d'absorption vers λ 3 180 Å. Cette bande avait déjà été observée par Porter et ses collaborateurs (4), (5) qui l'ont attribuée au radical benzyle $C_6H_5CH_2$ piégé dans le milieu rigide.

En même temps nous observons sur nos clichés une série de bandes de *luminescence* entre 4 600 et 5 400 Å que nous avons analysée et attribuée à la transition $1^2A_2 \rightarrow 1^2B_2$ du radical benzyle [6]. Ces bandes sont plus intenses dans l'E. P. A. et le M. P. mais elles s'observent très bien même dans le cas de la solution dans l'isopentane.

L'absence de bande d'absorption vers λ 3 180 Å dans ce dernier cas pourrait conduire à penser que ce radical n'est pas piégé dans l'isopentane à 77°K. Cette supposition est démentie par l'observation des bandes de fluorescence de ce radical. En effet, l'énergie minimale nécessaire pour former un radical benzyle à l'état excité 1^2A_2 est 6,02 eV = 3,34 eV [rupture $C_6H_5CH_2$—H [7]] + 2,68 eV [énergie d'excitation de l'état 1^2A_2 [6]]. L'énergie correspondant à la raie d'excitation de la luminescence, 4,9 eV (λ 2 537 Å) est donc insuffisante pour former, à partir du toluène, un radical benzyle excité en un seul acte. L'observation de leur spectre de luminescence indique que les radicaux benzyles une fois formés dans l'isopentane y sont piégés pendant un temps suffisamment long pour leur permettre d'absorber le quantum d'excitation, soit directement, soit par transfert d'une molécule de toluène déjà excitée. Toutefois la concentration de radicaux benzyles piégés est insuffisante pour qu'ils soient décelés par leur absorption à λ 3 180 Å.

Nous avons également remarqué sur nos clichés l'apparition d'une nouvelle absorption qui débute par deux bandes vers 2 880 et 2 790 Å [*cf.* Norman et Porter [4]], et s'étend vers l'ultraviolet lointain. Ces bandes sont à attribuer à un triène substitué formé par rupture d'une liaison carbone-carbone du noyau benzénique et réaction avec le solvant. Elles sont beaucoup plus faibles dans la solution d'isopentane. Un résultat analogue avait été observé lors de l'irradiation du benzène dans divers solvants [8].

Notons que les spectres de fluorescence et de phosphorescence du toluène continuent à être observés après quelques minutes d'irradiation, quoique l'allure du spectre de fluorescence soit modifiée dans le cas de l'E. P. A. et du M. P. à cause de la forte absorption du triène substitué formé.

Après photolyse durant 30 mn l'absorption due au triène substitué est plus intense. On observe également une bande diffuse de luminescence à λ 2 959 Å, c'est-à-dire à la limite vers les grandes longueurs d'onde du spectre d'absorption du triène substitué. Cette bande de luminescence est probablement caractéristique du triène substitué. Notons que les bandes d'absorption vers λ 3 180 Å et les bandes de luminescence vers λ 4 600 Å dues au radical benzyle s'observent toujours.

Après réchauffement à la température ambiante et refroidissement de nouveau à 77°K on n'observe plus les bandes d'absorption ou de luminescence attribuées au radical benzyle. Par contre les bandes d'absorption et la bande diffuse de luminescence attribuées au triène substitué s'observent

toujours. Sur nos clichés nous voyons également les spectres de fluorescence (estompés) et de phosphorescence du toluène, ainsi qu'une nouvelle série de bandes qui se situent à λλ 3 985, 4 255 et 4 610 Å. (La limite λ supérieure de sensibilité de nos plaques est environ 4 700 Å).

Nous attribuons celles-ci au spectre de luminescence du benzaldéhyde C_6H_5CHO. Cette molécule serait formée par réaction entre les radicaux benzyles devenus *mobiles* au réchauffement de la solution, et des molécules d'oxygène occlues dans ces solutions non dégazées.

La formation photochimique du benzaldéhyde avait été observée par Kanda et Sponer (9) dans des expériences sur la luminescence à basse température du toluène à l'état *cristallin*. Nous pensons que, dans leur cas, le benzaldéhyde est formé par une photo-oxydation directe du toluène (c'est-à-dire réaction entre l'oxygène et une molécule de toluène qui se trouve à un état électronique excité) et non pas, comme dans notre cas, par formation initiale de radicaux benzyles. Nous pensons qu'une réaction de photo-oxydation pourrait se produire relativement facilement dans le cas des cristaux organiques (par exemple le toluène) grâce à la possibilité de migration d'excitons. La réaction pourrait avoir lieu quand l'excitation atteint une molécule de toluène qui se trouve au voisinage d'une molécule d'oxygène.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) L. GRAJCAR et S. LEACH, Manuscrit en préparation.
(2) L. GRAJCAR et S. LEACH, Manuscrit en préparation.
(3) S. LEACH et R. LOPEZ-DELGADO, Communication présentée à la 4e *Réunion Européenne de Spectroscopie moléculaire*, septembre 1959 (sous presse).
(4) I. NORMAN et G. PORTER, *Proc. Roy. Soc.*, A 230, 1950, p. 399.
(5) G. PORTER et E. STRACHAN, *Spectrochimica Acta*, 12, 1958, p. 299.
(6) L. GRAJCAR et S. LEACH, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1014.
(7) A. H. SEHON et M. SZWARC, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 8, 1957, p. 439.
(8) S. LEACH et E. MIGIRDICYAN, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 643; 58, 1961, p. 409.
(9) E. KANDA et H. SPONER, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 798.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences. Orsay, Seine-et-Oise.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par microscopie électronique des structures formées après écrouissage par traction et recuit du fer de « zone fondue ».* Note (*) de M. **Paul Morgand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une précédente Note en collaboration avec C. Messager ([1]), nous avons décrit les modifications de structure qui interviennent pendant le recuit du fer fortement écroui. L'observation du métal se faisait au microscope électronique en transmission selon la technique de Hirsch.

Nous avons utilisé cette même technique d'observation pour étudier l'évolution d'échantillons de fer très purs écrouis par traction puis recuits à différentes températures.

Nous avons utilisé du fer purifié par la méthode de la zone fondue ([2]). Les éprouvettes découpées dans une feuille de métal laminée de 1 mm à 5/100e de millimètre étaient recuites 6 h à 850°C avant d'être écrouies par traction. Une partie de ces éprouvettes a été étirée pour obtenir un taux d'écrouissage de 1 %. L'autre partie des éprouvettes a subi un écrouissage qui est proche de la rupture et qui est égal à 16 %.

Après traction certains de ces échantillons ont été soumis à des recuits isochrones de 2 h avant de subir l'amincissement électrolytique ([3]) qui permet leur observation dans le microscope électronique; d'autres ont été examinés sans recuit préalable.

Dans les éprouvettes écrouies de 1 %, les dislocations ne sont pas réparties uniformément dans la masse du métal. Elles apparaissent groupées en « paquets ». La figure 1 représente l'un de ces « paquets ». Les dislocations y sont enchevétrées sans ordre apparent et beaucoup d'entre elles ne sont pas rectilignes.

Un recuit de 2 h à 300°C ne modifie pas sensiblement cet aspect. Par contre une évolution très nette se manifeste après 2 h à 500°C. Les dislocations deviennent alors rectilignes et sensiblement parallèles les unes aux autres. Après un recuit de 2 h à 600°C certaines d'entre elles se groupent de façon régulière formant ainsi des sous-joints de polygonisation. Finalement après 2 h à 850°C le métal est entièrement polygonisé. En effet, la presque totalité des dislocations forme des sous-joints qui délimitent les blocs de la structure polygonisée.

La figure 2 montre un type de sous-joint qu'on rencontre fréquemment dans le fer très pur. On notera toutefois qu'à l'intérieur du métal massif, ce même sous-joint pouvait très bien avoir une forme plus complexe.

Dans le métal, soumis à une traction de 16 %, on observe dès l'écrouissage le rassemblement des dislocations en parois grossières. Ces parois forment un ou plusieurs systèmes sensiblement parallèles et délimitent ainsi des blocs à l'intérieur desquels la densité de dislocations est plus faible (*fig.* 3).

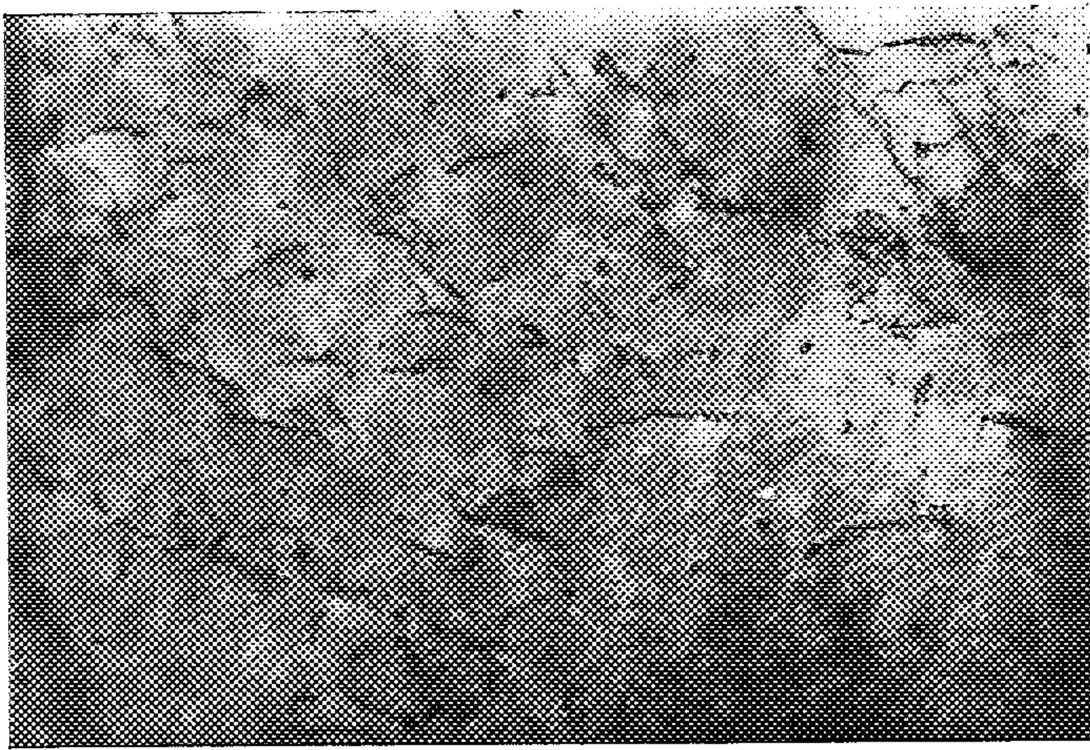


Fig. 1.

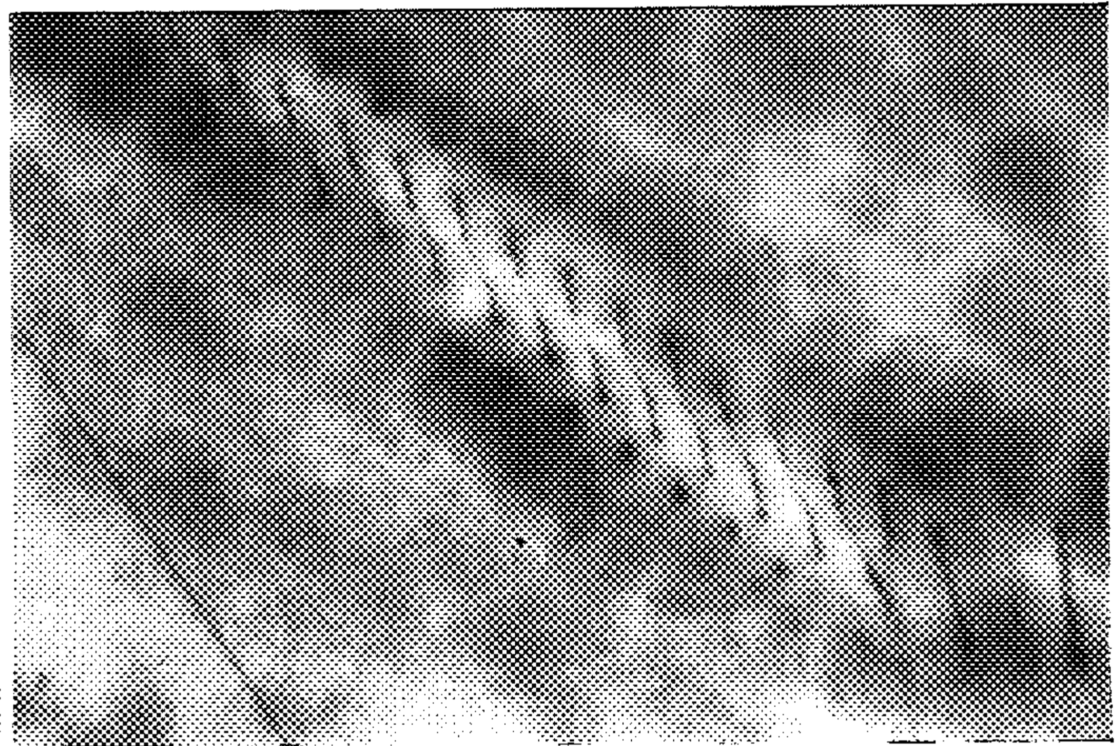


Fig. 2.

Fig. 1. — Fer de zone fondue écroui de 1 % par traction (G × 20 000).

Fig. 2. — Fer de zone fondue écroui de 1 % par traction, recuit 2 h à 850°C (G × 45 000).

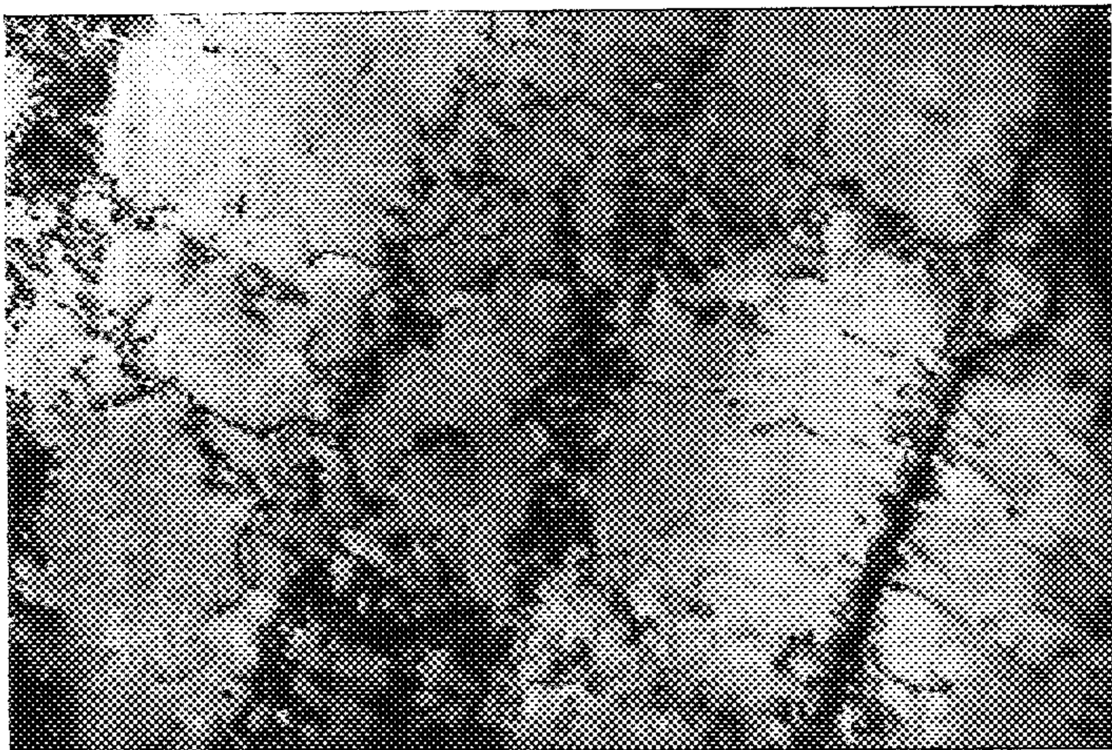


Fig. 3.

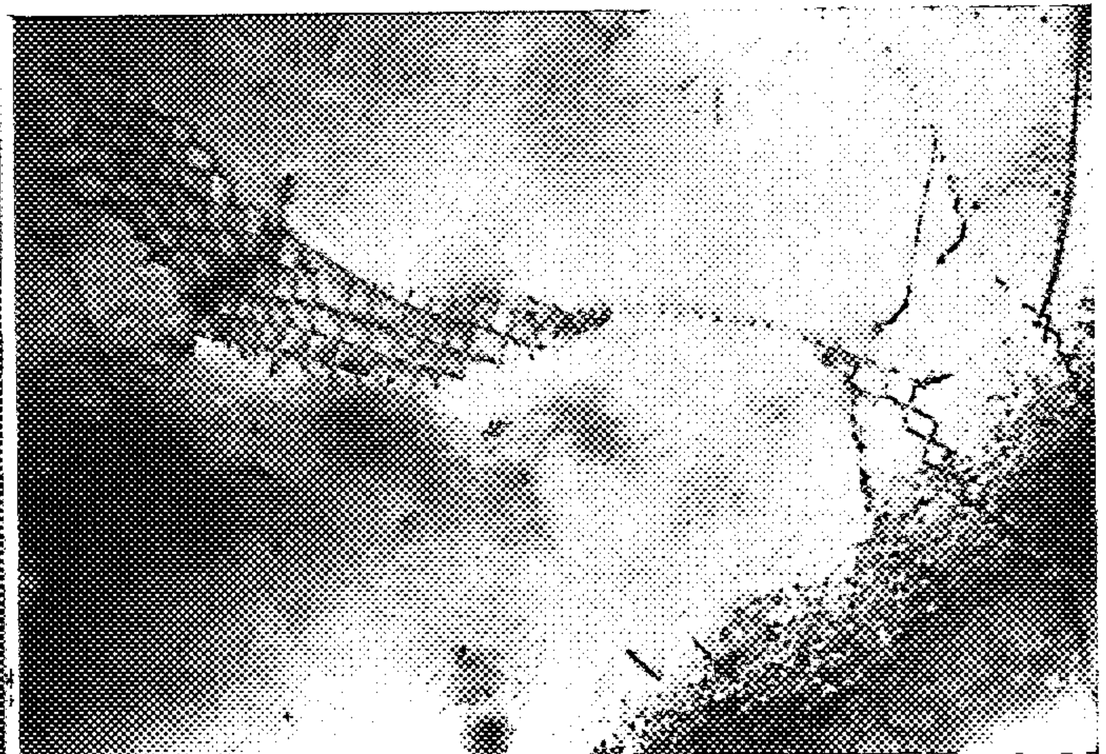


Fig. 4.

Fig. 3. — Fer de zone fondue écroui de 16 % par traction (G × 30 000).

Fig. 4. — Fer de zone fondue écroui de 16 % par traction, recuit 2 h à 600°C (G × 20 000).

Par examen des diagrammes de microdiffraction, il est possible d'obtenir une valeur approximative de la désorientation introduite à l'intérieur d'un cristal. Pour une plage de 10 μ de diamètre, elle est d'environ de 1 à 2°.

Un recuit à 300°C n'apporte aucune modification visible. Au contraire après 2 h à 400°C d'une part on voit les dislocations groupées en parois plus fines que celles observées précédemment et d'autre part les blocs délimités par ces parois renferment moins de dislocations. Cette évolution se poursuit à mesure que la température augmente. Après un recuit de 2 h à 600°C les parois précédentes voient leur structure devenir plus régulière et dès lors peuvent être considérées comme des sous-joints de polygonisation. Par contre des blocs ne sont pas encore totalement débarrassés de défauts linéaires.

La figure 4 montre l'un de ces sous-joints formé d'un réseau carré alternativement perpendiculaire puis incliné sur le plan de la feuille.

Enfin un recuit de 2 h à 850°C conduit à un métal parfaitement polygonisé et dont les sous-grains sont presque totalement exempts de dislocations. L'aspect de ce métal ne diffère de celui qui a été observé après un écrouissage de 1 % que par la densité des sous-joints.

L'examen des diagrammes de microdiffraction montre qu'à l'intérieur d'une plage d'un diamètre de 10 μ, la désorientation moyenne reste du même ordre de grandeur qu'avant recuit. Elle apparaît par contre beaucoup plus discontinue.

En conclusion, nous montrons que dans le fer très pur de « zone fondue » écroui par traction, l'arrangement initial des dislocations dépend du taux d'écrouissage subi. Après un recuit de 2 h à 850°C par contre, nous obtenons dans tous les cas un métal entièrement polygonisé. Le taux d'écrouissage initial n'a d'influence que sur la taille des sous-grains.

(1) C. MESSAGER et P. MORGAND, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2701.
(2) J. TALBOT, PH. ALBERT et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.
(3) C. MESSAGER, *Thèse*, Paris, 1961 (sous presse).

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

Remarque au sujet de la Note précédente,

par M. GEORGES CHAUDRON.

Il s'agit dans cette nouvelle Note, qui est particulièrement importante par ses conclusions, de l'évolution du fer de zone fondue relativement moins écroui que le fer laminé qui avait été étudié dans une Note antérieure [1]. Dans les expériences précédentes, l'évolution aboutissait à l'état recristallisé. Au contraire, dans le présent travail, le métal de zone fondue tend vers une structure polygonisée. Il s'agit donc d'une confirmation

par une méthode directe du processus de formation de la sous-structure (état polygonisé).

L'ensemble des expériences qui avaient été effectuées antérieurement au moyen de la microscopie optique et par la technique des rayons X a été développé dans un rapport de Jean Talbot ([2]).

D'autre part, il est possible d'introduire dans l'échantillon de fer de zone fondue des quantités données très petites de carbone par cémentation ([3]) et d'étudier ces phénomènes en fonction de la teneur croissante en carbone. Ce sont ces expériences qui sont poursuivies par M. Morgand par la microscopie électronique.

(*) Séance du 29 mai 1961.

([1]) C. MESSAGER et P. MORGAND, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2701.

([2]) *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté, Colloque international du C. N. R. S.*, Paris, octobre 1959, p. 163.

([3]) J. TALBOT, C. DE BEAULIEU et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 818; J. TALBOT, *Thèse*, Paris, 1955.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Transfert de masse en rectification sous pression réduite.* Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Jacques Peuscet**, transmise par M. Paul Pascal.

Les deux domaines d'efficacité correspondant au fonctionnement d'une colonne de rectification à parois mouillées sont peu modifiés pour différentes pressions.

Les symboles utilisés sont les suivants :

x, titre du liquide en composant le plus volatil;
y^*, titre de la vapeur en équilibre avec le liquide de titre x;
y, titre de la vapeur en composant le plus volatil;
N_G, nombre d'unité de transfert;
H_G, hauteur d'unité de transfert $= Z/N_G$;
Z, hauteur en centimètres du tube de rectification;
$(Re)_G$, nombre de Reynolds de l'écoulement de la vapeur mesuré en bas du tube de rectification.

Nous avons choisi comme mélange binaire un mélange d'isooctane et de toluène. Les différentes données ébulliométriques nécessaires à l'étude prévue ont été obtenues grâce à un ébulliomètre dynamique à recyclage pour les quatre pressions : 760, 500, 200 et 50 mm. A partir de ces résultats, le nombre d'unités de transfert N_G a été obtenu en fonction du titre x du liquide en planimétrant, de façon mécanique, les courbes $1/(y^* - x) = f(x)$. La base de l'intégrale définie N_G a été prise égale à $x = 0{,}10$ $\left(\text{on a } N_G = \int_{0,10}^{x} dx/(y^* - x)\right)$, ce qui fournit le tableau suivant :

	760 mm.		500 mm.		200 mm.		50 mm.	
x.	y^*.	N_G.	y^*.	N_G.	y^*.	N_G.	y^*.	N_G.
0,10......	0,150	0	0,158	0	0,195	0	0,208	0
0,20......	0,275	1,60	0,290	1,32	0,325	0,93	0,354	0,65
0,30......	0,387	2,72	0,400	2,37	0,430	1,68	0,462	1,32
0,40......	0,490	3,90	0,500	3,37	0,520	2,48	0,592	2,00
0,50......	0,575	5,04	0,595	4,40	0,607	3,33	0,630	2,76
0,60......	0,667	6,44	0,680	5,56	0,684	4,43	0,703	3,64
0,70......	0,749	8,02	0,760	7,11	0,759	5,87	0,766	4,84
0,80......	0,833	10,20	0,838	9,22	0,825	8,08	0,844	6,74
0,90......	0,917	-	0,924	-	0,914	-	0,922	-
1.......	1	-	1	-	1	-	1	-

L'appareillage utilisé en rectification comportait un tube cylindrique vide où le liquide, condensé au réfrigérant, descendait en film le long des parois alors que la vapeur montait au centre du tube. Un calorifugeage soigné et des résistances chauffantes compensaient les pertes thermiques latérales. Avant la réintroduction du reflux, un système de réchauffage

amenait le liquide à environ 1°C de son point d'ébullition pour éviter au maximum le phénomène de douche froide.

Les résultats suivants ont été obtenus : les nombres de Reynolds Re_G sont déduits du débit mesuré à la base de la colonne :

(1) 500 mm.

$(Re)_G$.	H_G.
283	17,40
493	23,12
787	27,97
909	29,01
1 347	34,74
2 010	37,70
2 851	41,20
3 996	38,74
6 953	43,02

(2) 200 mm.

$(Re)_G$.	H_G.
168	13,70
392	19,94
480	20,08
549	21,51
887	27,50
1 040	29,89
1 342	33,10
1 712	34,49
2 386	38,84
2 825	40,32
4 310	40,88
5 300	39,36
7 426	44,31

(3) 50 mm.

$(Re)_G$.	H_G.
152	14,01
492	24,67
927	30,08
1 291	36,81
1 320	37,27
1 780	41,45
1 925	45,67
2 493	43,40
2 783	43,40
2 992	46,83
4 250	45,81
5 480	49,02

(4) 760 mm.

$(Re)_G$.	H_G.
308	14,63
502	18,40
724	21,82
1 061	27,61
1 266	28,96
1 351	28,62
1 674	29,19
2 341	31,75
3 618	34,66
4 608	35,74
6 179	37,18
6 742	36,63

(5) 760 mm.

$(Re.)_G$	H_G.
832	23,60
1 020	35,50
1 213	29,36
1 396	30,57
1 798	34,74
2 011	32,10
2 806	34,98
3 408	36,18
4 690	37,37
5 491	39,57

(6) 760 mm.

$(Re)_G$.	H_G.
273	17,10
429	22,05
653	25,60
975	33,33
1 204	33,56
1 289	36,90
1 674	30,20
2 106	33,18
2 656	35,74
4 433	37,65
4 679	37,56
6 990	39,51

Les résultats 1, 2, 3 ont été obtenus avec un chauffage latéral et un titre voisin de 0,23; le résultat 4 avec un chauffage latéral et le titre 0,25; le résultat 5 sans chauffage latéral et le titre 0,30; le résultat 6 avec chauffage latéral et le titre 0,53.

Nous avons constaté que, malgré les précautions prises, le fonctionnement de la colonne n'était pas complètement adiabatique puisque les débits les plus faibles observables en bas du tube étaient loin d'être nuls. Pour obtenir une formulation correspondant au régime adiabatique nous avons employé la méthode de correction décrite précédemment [1]. La comparaison des résultats des colonnes 4 et 5 du tableau ci-dessus montre l'efficacité des protections thermiques utilisées.

Il est, d'autre part, certain que, la diminution de la pression entraînant

une baisse de la température de fonctionnement de l'appareil, les échanges thermiques sont de plus en plus faibles quand on passe de la pression de 760 mm à celle de 50 mm : ce que l'on constate en comparant les plus faibles nombres de Reynolds atteints aux différentes pressions.

La diminution de la pression semble entraîner, à débit constant, une légère augmentation de la hauteur d'unité de transfert. L'augmentation du titre moyen entraîne aussi, à débit constant, une augmentation de la hauteur d'unité de transfert H_G mais cette variation de H_G reste très faible pour les forts nombres de Reynolds alors qu'elle est plus importante pour les faibles nombres de Reynolds.

Ces expériences montrent que la variation de H_G en fonction de $(\mathrm{Re})_G$ présente deux domaines distincts correspondant à l'écoulement laminaire ou turbulent de la vapeur dans le tube. Elle conduit à des formules du type : $H_G = a[(\mathrm{Re})_G]^n$ où l'on a, suivant les conditions expérimentales :

dans le domaine laminaire : $0{,}43 < n < 0{,}58$;

dans le domaine turbulent : $0{,}07 < n < 0{,}11$.

Les corrections thermiques [1] appliquées à ces résultats permettent d'obtenir :

dans le domaine laminaire : $0{,}38 < n < 0{,}41$;

dans le domaine turbulent : $0{,}04 < n < 0{,}09$.

La réduction de l'écart entre les valeurs de n est un argument en faveur de la méthode de correction employée pour atteindre la variation due à un fonctionnement parfaitement adiabatique.

(*) Séance du 24 mai 1961.

[1] J. PEUSCET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3048.

(*Centre de Recherches de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris,* 3e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une réaction d'ordonnance des lacunes dans le sulfure d'indium* In_2S_3. Note (*) de MM. **Henri Hatwell, Georges Offergeld, Claude Hérinckx** et **Jean Van Cakenberghe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours d'une étude sur les spinelles incomplets, notre attention a été attirée par la structure du sulfure d'indium In_2S_3 décrite par H. Hahn et W. Klinger ([1]) et appartenant à cette famille de composés.

Le spectre de diffraction des rayons X des poudres microcristallines ne peut cependant être entièrement indexé dans le système cubique, un certain nombre de réflexions de faible intensité ayant été négligées ou mal indexées par H. Hahn et W. Klinger.

C. J. M. Rooymans ([2]) a montré qu'on pouvait indexer la totalité des raies du diagramme selon un modèle tétragonal dérivé du spinelle par la superposition de trois cubes de l'assemblage cubique compact du soufre ($c/a = 3$). Les coordonnées des interstices octaédriques occupés par un cation d'indium sont les mêmes que pour la structure spinelle. Par contre, et pour satisfaire la stœchiométrie du composé In_2S_3, quatre interstices tétraédriques par cellule unité, normalement occupés dans le spinelle, sont vacants dans le sulfure d'indium. C'est l'ordonnance de ces lacunes tétraédriques ([3]) selon les coordonnées données par C. J. M. Rooymans, qui conduit au modèle tétragonal.

Nous avons préparé par synthèse à partir des éléments et solidification contrôlée dans un gradient de température, de petits lingots de In_2S_3. L'attaque thermique révélait la cristallisation à très gros grains (de l'ordre du centimètre carré). Les monocristaux se clivaient aisément sur une face (111) dans l'indexation cubique [(103) dans l'indexation tétragonale de Rooymans].

Cependant, l'attaque métallographique révélait la présence de sous-grains orientés et rappelant fortement les macles de recristallisation des métaux cubiques à faces centrées.

L'observation par transparence, entre nicols croisés, de monocristaux dont l'épaisseur était réduite par abrasion à quelques centièmes de millimètre a permis d'établir avec certitude que dans chaque monocristal il se trouvait trois (et seulement trois) orientations de sous-grains (*fig.* 1). Lorsque la face (111) de clivage est bien parallèle à la platine du microscope, les extinctions se produisent à 30 et 60° du réticule vertical de l'oculaire.

Le modèle proposé par Rooymans permet une interprétation très satisfaisante de cette observation. Pour bien visualiser le modèle, il est pratique de construire le cristal par l'empilement des plans (111) du spinelle (plans compacts de soufre). La projection (111) (*fig.* 2) montre bien comment l'ordonnance des lacunes tétraédriques sur des rangées [101] détruit la

HENRI HATWELL, GEORGES OFFERGELD, CLAUDE HÉRINCKX, et JEAN VAN CAKENBERGHE.

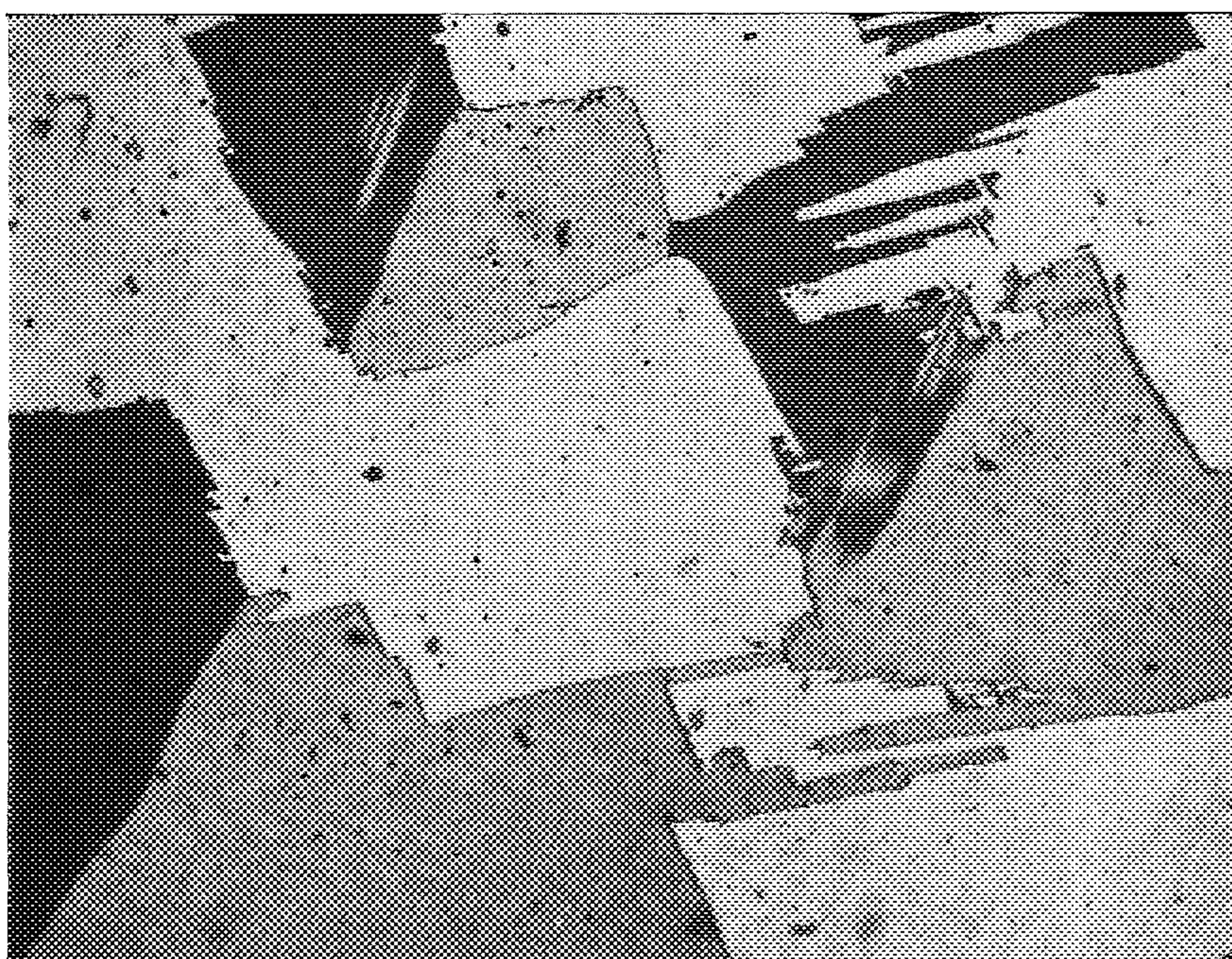


Fig. 1. — Aspect micrographique d'un échantillon de 0,03 mm d'épaisseur de sulfure d'indium In_2S_3, observé par transparence entre nicols croisés. Les sous-grains apparaissent avec trois couleurs différentes, témoignant de l'existence de trois orientations cristallines (G × 70).

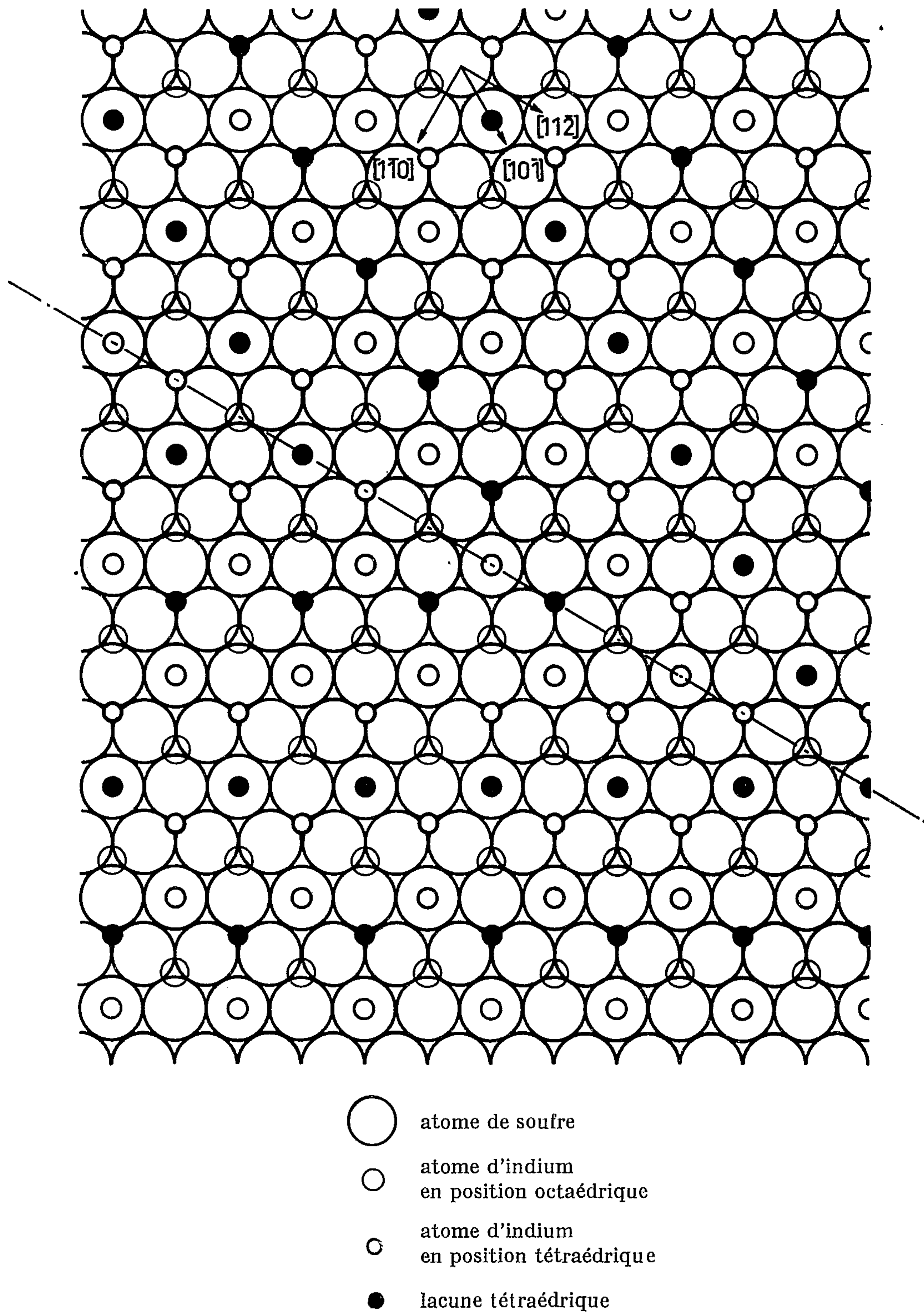


Fig. 2. — Projection sur un plan (111) d'atomes de soufre de la couche mixte d'atomes d'indium tétraédriques et octaédriques. Construction d'un joint de domaine d'antiphase en position de macle.

symétrie d'ordre 3 cubique pour conduire à la symétrie d'ordre 2 du système tétragonal.

Il en résulte qu'à partir d'un réseau de soufre d'orientation donnée, il est possible de construire la cellule tétragonale selon trois orientations et seulement trois orientations. Nous en concluons que le sulfure d'indium existe à haute température sous une forme désordonnée, les atomes d'indium tétraédriques occupant des positions au hasard dans le réseau. Il s'agit donc d'une réaction identique à celle décrite par I. Behar et R. Collongues (4) dans la phase sesquioxyde de fer.

Les sous-grains observés sont des domaines d'antiphase, mais les exigences cristallographiques font qu'ils se trouvent toujours en position de macle. De ce fait, comme dans les métaux cubiques à faces centrées, leur croissance est conditionnée par le mouvement de dislocations partielles et il existe un minimum d'énergie très marqué pour un accolement cohérent (joints droits).

En reportant sur une projection stéréographique la trace des joints de domaine rectilignes, nous avons déterminé que les plans d'accolement cohérents étaient les trois plans $(1\bar{1}0)$, $(01\bar{1})$, $(10\bar{1})$ (*fig.* 2).

D'autre part, nous avons établi par analyse thermique que le sulfure d'indium au cours du refroidissement, depuis sont point de fusion, passe par deux points de transition : l'un à 750° et l'autre à 420°.

L'examen du comportement des domaines d'antiphase après des recuits à différentes températures permet d'affirmer que la réaction d'ordonnance des lacunes se produit à 420°. La nature de la transition à 750° n'est pas encore élucidée.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) H. Hahn et W. Klinger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 260, 1949, p. 97.

(2) C. J. M. Rooymans, *J. Inorg. and Nuclear Chemistry*, 11, 1959, p. 78.

(3) Tout au cours de l'exposé nous utilisons le terme « lacunes tétraédriques » pour les sites tétraédriques vacants dans le In_2S_3 (spinelle incomplet) et qui sont occupés par un cation dans la structure spinelle normale.

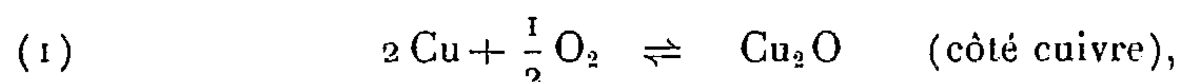
(4) I. Behar et R. Collongues, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 617.

(*European Research Associates, s. a.*,
95, *rue Gatti-de-Gamond, Bruxelles*, 18e.)

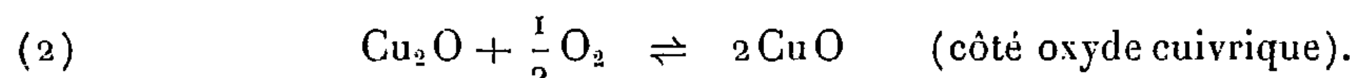
CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la loi de variation de la conductivité électrique de l'oxyde cuivreux en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre à haute température.* Note (*) de MM. **Alain Duquesnoy** et **Fernand Marion**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent que la loi de variation de la conductivité électrique de l'oxyde cuivreux en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre $\sigma_{Cu_2O} = \sigma_0\, p_{O_2}^n$ est vérifiée entre 900 et 1100° dans toute l'étendue de son domaine d'équilibre (σ_0 et n, fonctions de la température). Les valeurs du coefficient n sont déterminées avec précision.

L'oxyde cuivreux Cu_2O est un composé non stœchiométrique par défaut de cuivre. C'est un semi-conducteur de type p et sa formule s'écrit, en désignant par □ une lacune de cuivre : $(Cu^{+}_{2-2x}Cu^{++}_{x}\,\square_{x}O^{--})$. A température déterminée, le domaine d'équilibre de l'oxyde cuivreux dans l'échelle des pressions partielles d'oxygène est limité par les deux pressions d'oxygène limites définies par les deux équilibres :



(1) $2\,Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons Cu_2O$ (côté cuivre),



(2) $Cu_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons 2\,CuO$ (côté oxyde cuivrique).

Ces deux équilibres ont été longuement étudiés [(1) à (4)] et les pressions d'oxygène correspondantes sont connues en fonction de la température.

En 1932 Wagner et ses collaborateurs (5), (6) ont montré qu'à 900°, la conductivité de Cu_2O était proportionnelle à $p_{O_2}^{1/7}$. Nous avons repris cette étude pour vérifier si une loi du type $\sigma_{Cu_2O} = \sigma_0\, p_{O_2}^n$ (σ_0 et n, fonctions de la température) était valable dans la totalité du domaine d'équilibre de l'oxyde cuivreux et pour préciser les valeurs du coefficient n.

L'appareil utilisé (*fig.* 1) comprend essentiellement deux parties :

— un saturateur à pression d'oxygène connue, constitué par un four rempli de Co_3O_4 porté à température constante. Le Co_3O_4 se dissocie suivant la réaction $Co_3O_4 \rightleftharpoons 3CoO + 1/2\, O_2$ dont la constante d'équilibre $K_p = p_{O_2}^{1/2}$ est connue avec précision (7);

— un fil d'oxyde cuivreux placé dans un four laboratoire à température constante. Ce fil d'oxyde est obtenu par simple oxydation d'un fil de cuivre électrolytique maintenu par deux fils de platine conducteurs.

Cet appareil nous permet de faire varier de façon continue de 1 à 10^{-4} atm la pression d'oxygène dans de l'azote purifié (la pression limite d'oxygène de 10^{-4} atm est celle qui existe dans l'azote purifié utilisé).

Les résultats représentés dans la figure 2 (points expérimentaux représentés par des ●) montrent qu'entre 900 et 1100° la loi $\sigma_{Cu_2O} = \sigma_0\, p_{O_2}^n$ est très exactement suivie jusqu'à une pression d'oxygène de 10^{-4} atm.

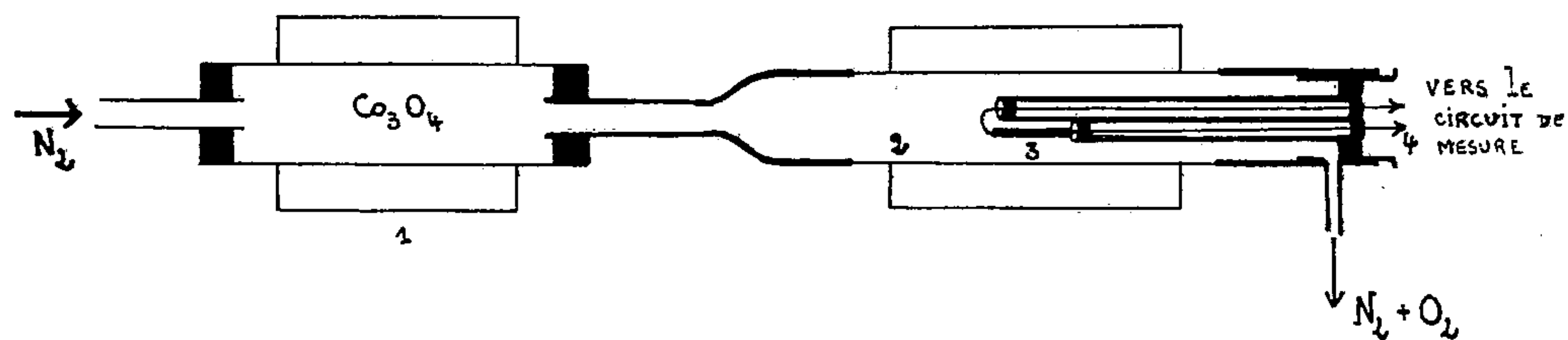


Fig. 1. — Dispositif expérimental.
1, four à Co_3O_4; 2, four laboratoire; 3, fil de Cu_2O;
4, fils conducteurs de platine isolés par des gaines de silice.

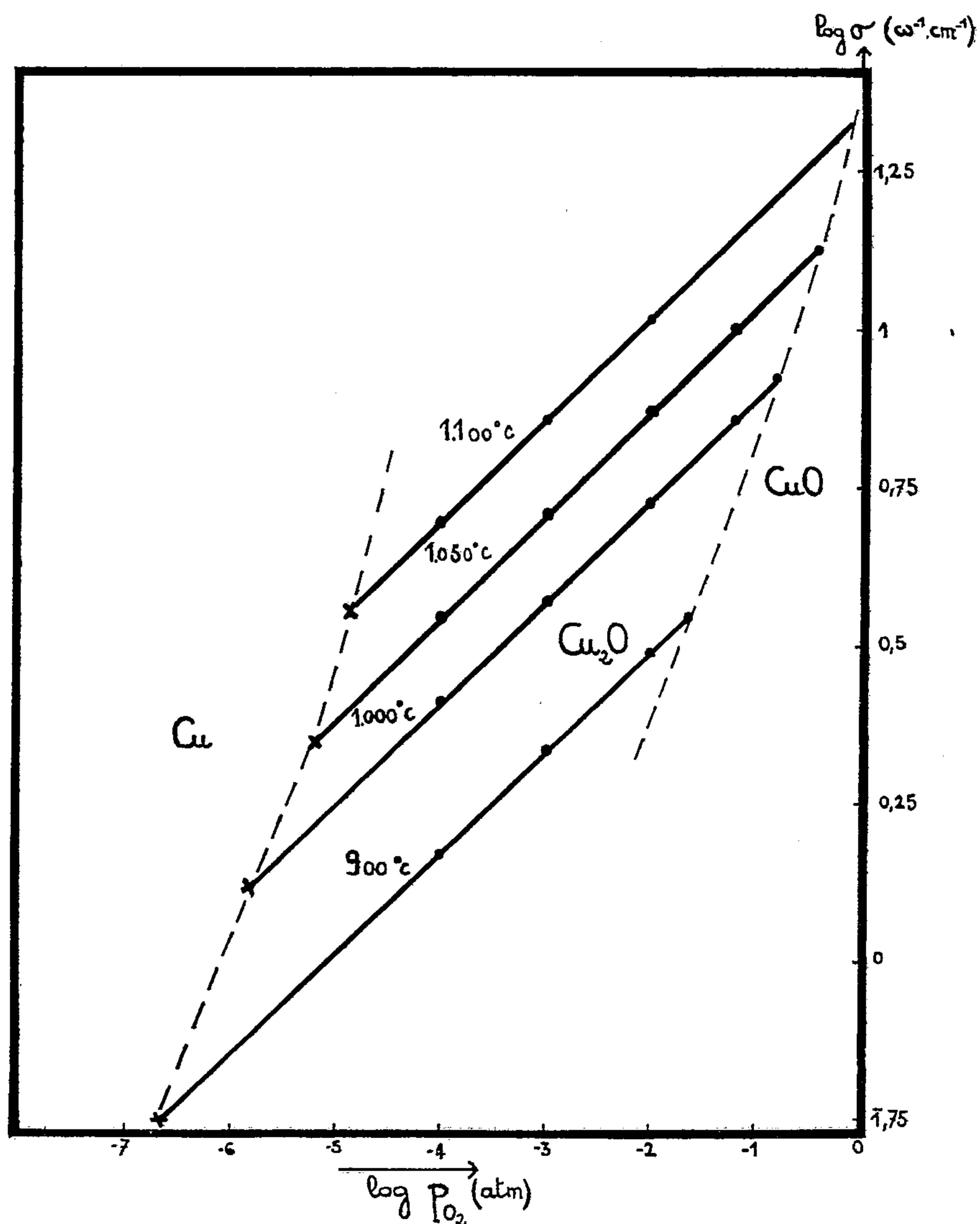


Fig. 2. — Variations de la conductivité électrique de Cu_2O
en fonction des pressions partielles d'oxygène
(droites isothermes, $\log \sigma_{Cu_2O} = \log \sigma_0 + n \log p_{O_2}$).

Nous avons obtenu les valeurs correspondantes aux conductivités de l'oxyde cuivreux en équilibre avec le cuivre ($p_{O_2} < 10^{-4}$ atm), en réduisant très lentement le fil de Cu_2O par de l'azote contenant des traces de vapeur d'alcool et en suivant la variation de résistance correspondante. Les pressions d'oxygène limites côté cuivre sont calculées à partir de l'équilibre



$$(1) \qquad 2\,Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons Cu_2O.$$

On constate (points expérimentaux représentés par des $\times$) que les points trouvés se placent exactement sur le prolongement des droites

$$\log \sigma_{Cu_2O} = \log \sigma_0 + n \log p_{O_2}.$$

La loi $\sigma_{Cu_2O} = \sigma_0 p_{O_2}^n$ est donc vérifiée dans toute l'étendue de l'échelle des pressions d'oxygène d'équilibre avec les valeurs du coefficient n déterminées à $\pm$ 0,004 près (moyenne de plusieurs expériences) : $n_{(900^\circ C)} = 0,15$; $n_{(1000^\circ C)} = 0,16$; $n_{(1050^\circ C)} = 0,16$; $n_{(1100^\circ C)} = 0,16$.

Au-dessous de 850°C les réactions d'équilibre de l'oxyde cuivreux avec l'oxygène gazeux deviennent très lentes, ce qui ne nous permet pas d'étudier le phénomène en dessous de cette température.

Il est à remarquer que la valeur réelle de la conductivité électrique de l'oxyde cuivreux ne peut être atteinte par nos expériences qui se rapportent à un fil polycristallin d'oxyde. La valeur de la conductivité pour un fil de Cu_2O donné dépend, en plus de la longueur et de la section du fil, de plusieurs facteurs non exactement reproductibles : état de division et état de frittage de l'oxyde. Cependant quels que soient les fils utilisés, nous avons toujours retrouvé les mêmes valeurs du coefficient n et la même loi de variation isotherme de la conductivité en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) M. Randall, R. F. Nielsen et G. H. West, *Ind. Engg. Chem.*, 23, 1931, p. 388-400.

(2) M. de Kay Thompson, *The total and free energies of formation of the oxides of thirty-two metals*, New-York, 1942, p. 26-32.

(3) W. Lange, *Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde*, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1949.

(4) F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine et I. Jaffe, *Circ. Bur. Stand.*, n° 500, 1952.

(5) H. Dünwald et C. Wagner, *Z. physik. Chem.*, (B), 17, 1932, p. 467; 22, 1933, p. 212.

(6) J. Gundermann, K. Hauffe et C. Wagner, *Z. physik. Chem.*, (B), 37, 1937, p. 148.

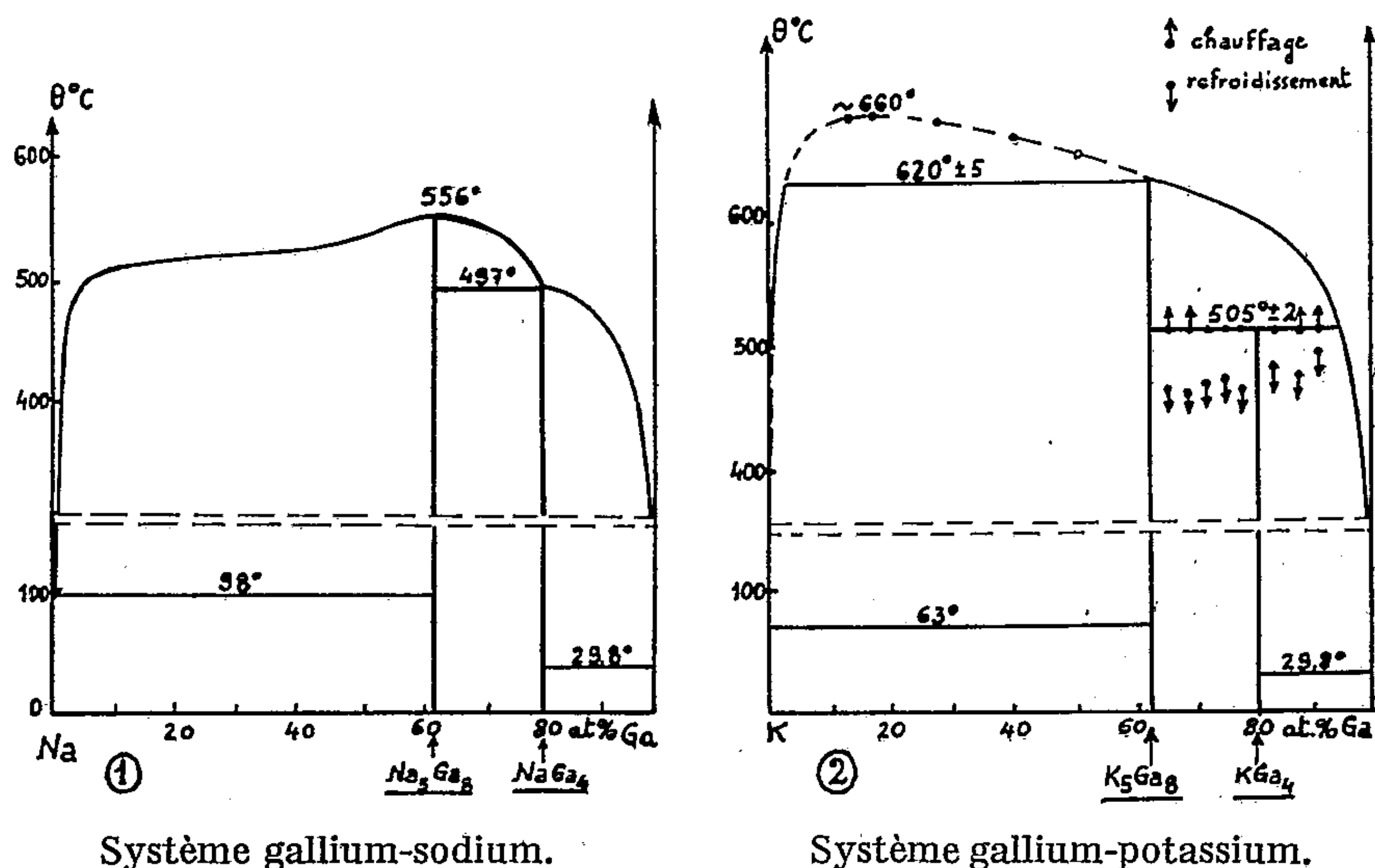
(7) K. K. Kelley et J. P. Coughlin, *Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy* (*Bulletins of the Bureau of Mines*), U. S. Dept. of the Interior, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C.

(*Laboratoire de Métallurgie, Faculté des Sciences, Lille.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'action des métaux alcalins sur le gallium.* Note de MM. **Émile Rinck** et **Pierre Feschotte**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le sodium et le potassium se combinent au gallium pour donner naissance, dans chaque système, à deux composés définis fondant à température élevée. Deux de ces composés se forment par une réaction péritectique et leur formule a été établie grâce à la centrifugation sous vide qui permet de les isoler à l'état pur, par séparation du gallium liquide en excès.

En raison de leur caractère fortement électropositif, les métaux alcalins constituent un réactif de choix pour étudier le passage progressif de la liaison métallique à la liaison ionique, selon qu'ils sont combinés avec d'autres métaux ou avec des métalloïdes. C'est ainsi qu'ils donnent avec des métaux comme le zinc, le gallium et le germanium un certain nombre de composés définis dont aucun ne suit les règles normales de valence. Avec l'arsenic et le sélénium, ils forment par contre des composés nettement salins (Na_3As, Na_2Se) ainsi qu'un certain nombre de combinaisons à valence anormale, tous moins riches en métal alcalin.

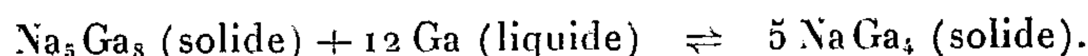


Système gallium-sodium. Système gallium-potassium.

C'est en vue de pouvoir établir les tableaux comparatifs I et II que nous avons entrepris l'étude des systèmes gallium-sodium et gallium-potassium qui étaient inconnus jusqu'ici.

Système gallium-sodium. — Le diagramme thermique en a été étudié dans une Note précédente (¹) (*fig.* 1); les mesures de résistivité ont confirmé l'existence et la formule du composé Na_5Ga_8, tandis que la seconde combinaison se formant à 497°C par une réaction péritectique ne pouvait guère s'étudier que par la méthode de Tammann. Après un recuit de 6 h à 480°C,

nous avons constaté que le plus long palier de fusion correspondait approximativement à la formule $NaGa_3$. La méthode de centrifugation décrite plus bas nous a permis d'isoler, par séparation du gallium liquide en excès, cette combinaison à l'état pur et l'analyse chimique montre qu'elle contient 80 at. % de gallium. Sa véritable formule est donc $NaGa_4$ et l'équilibre invariant qui s'établit à 497°C doit s'écrire :



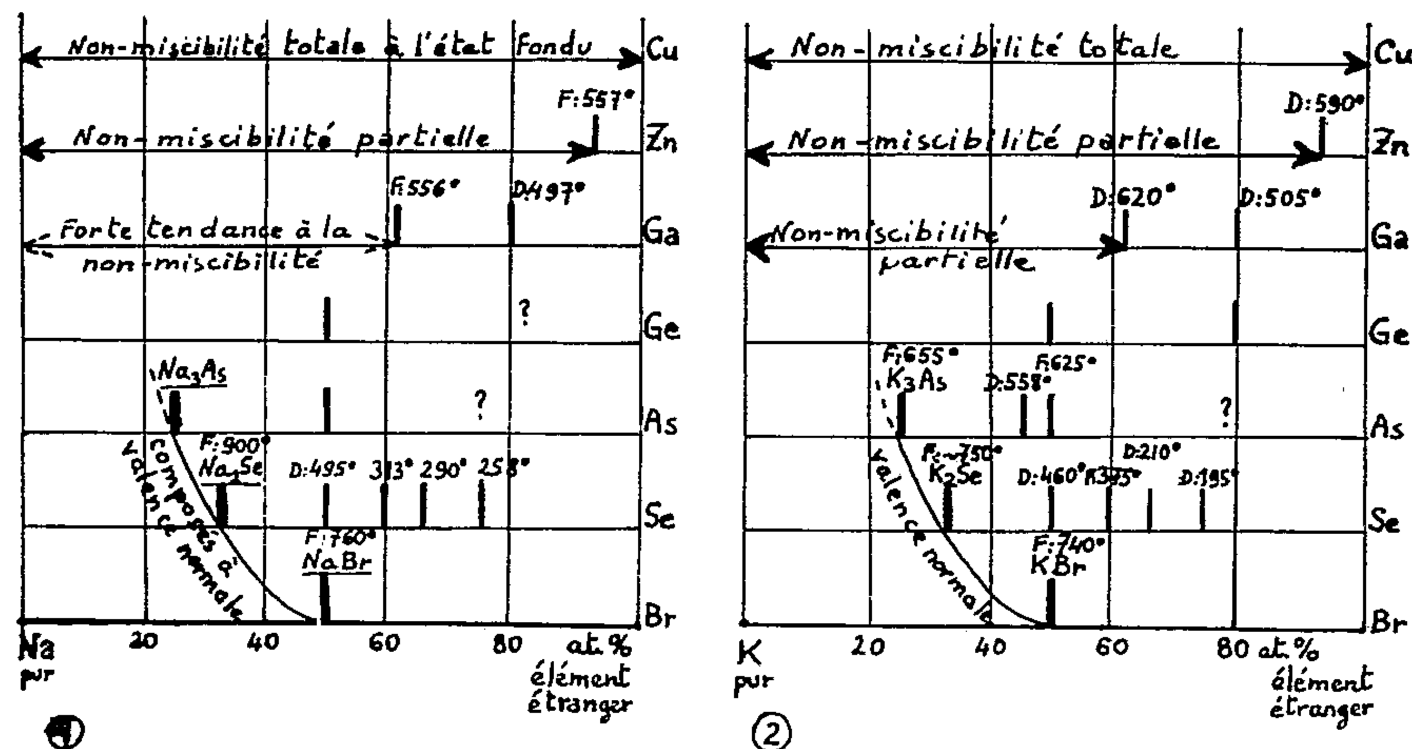
$$Na_5Ga_8 \text{ (solide)} + 12\,Ga \text{ (liquide)} \rightleftharpoons 5\,NaGa_4 \text{ (solide)}.$$

Système gallium-potassium. — En raison de la grande volatilité du potassium à la température de 680°C qui est nécessaire pour homogénéiser le bain fondu, nous avons mis au point une méthode spéciale d'analyse thermique rapide : en effet, seules des vitesses de chauffage et de refroidissement atteignant 50-60°C/mn permettent de limiter les pertes de potassium par volatilisation et par attaque du creuset de pyrex. A la condition d'opérer sur des volumes d'alliages relativement petits, de l'ordre de 3 à 5 ml, on constate que l'erreur systématique introduite dans la mesure des points de transformation n'excède pas 2°C. Les autres conditions expérimentales ont été décrites à propos du système gallium-sodium.

Résultats. — Le système gallium-potassium se caractérise par l'existence d'une lacune de miscibilité à l'état fondu qui tendait à se former, sans pourtant apparaître, dans la partie du diagramme gallium-sodium riche en métal alcalin (*fig.* 1). La phase potassium disparaît pour la teneur de 62-63 at. % de gallium, de sorte que la combinaison cristallisant à 620 ± 5°C correspond à la formule K_5Ga_8. Ce composé, comme son homologue Na_5Ga_8 se solidifie avec une forte augmentation de volume qui a singulièrement compliqué son étude expérimentale.

Le deuxième composé, plus riche en gallium, se forme à 505 ± 2°C : il se distingue par une forte tendance au retard à la transformation, qui peut atteindre 40°C, et par une chaleur de cristallisation extrêmement faible : la méthode de Tammann étant dès lors impraticable, nous avons cherché à isoler cette combinaison par centrifugation. Le diagramme d'état (*fig.*2) montre qu'en refroidissant des alliages contenant plus de 95 at. % de gallium dans un tube de verre, on obtient ce composé au sein d'un excès de gallium. Le tout, placé dans un tube scellé, est soumis à la centrifugation qui permet de chasser quantitativement le gallium liquide; l'analyse chimique des aiguilles brillantes ainsi séparées conduit en effet d'une manière très reproductible à la formule KGa_4. Les composés qui se forment dans les deux systèmes étudiés ont donc des formules identiques.

Étude comparée. — Les tableaux I et II où ces résultats ont été reportés et complétés d'après (2) et (3), montre qu'on peut envisager un lien de continuité entre les différents diagrammes d'état que les métaux alcalins donnent avec la série d'éléments comprise entre le cuivre et le brome. Les constations suivantes peuvent en effet s'en déduire :



Tableaux I et II. — Étude comparée des combinaisons se formant entre les métaux alcalins et les éléments du cuivre au brome.

1° la non-miscibilité à l'état fondu, totale avec le cuivre comme d'ailleurs très probablement avec les trois éléments précédents (Fe, Co, Ni), diminue avec le zinc pour disparaître avec le gallium s'il est mélangé au sodium; en présence de potassium, elle subsiste encore faiblement. Il semble que la formation d'un composé défini soit incompatible avec la non-miscibilité à l'état fondu, ce qui expliquerait des formules aussi étranges que $NaZn_{13}$ ou KZn_{13}, où la forte teneur en zinc correspond au fait que la zone de démixtion liquide envahit presque tout le diagramme.

2° Les règles de valence ne sont suivies qu'à partir de l'arsenic et encore, pour le composé le plus riche en métal alcalin seulement. Les autres combinaisons ne peuvent légitimement être considérées comme des sels que si l'élément associé au métal alcalin peut donner naissance, par décomposition dans l'ammoniac liquide, à un véritable anion. Zintl et Kaiser ont montré ([4]) que de tels anions ne se formaient qu'avec les quatre éléments précédant un gaz rare, ici Ge, As, Se et Br.

L'étude comparative des alliages ou des combinaisons d'un même élément avec une série continue d'éléments dont les numéros atomiques vont en croissant semble donc constituer une méthode d'association tout aussi féconde que celle qui consiste à comparer les systèmes groupés par familles d'éléments. Dans les deux cas, la connaissance exacte du plus grand nombre possible de systèmes binaires offre encore un vaste champ d'études.

([1]) E. Rinck et P. Feschotte, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1525 et 251, 1960, p. 869.
([2]) M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw-Hill, 1958.
([3]) F. W. Dorn, W. Klemm et S. Lohmeyer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 309, 1961, p. 204.
([4]) E. Zintl et H. Kaiser, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 211, 1933, p. 121.

(*Laboratoire de Chimie appliquée de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation des solutions solides avant la fusion, dans le système réciproque* AgCl-KBr. Note (*) de Mme **Ginette Watelle-Marion**, M. **Roger Boyer** et Mlle **Michèle Vaufrey**, présentée par M. Louis Hackspill.

En milieu solide, la réaction AgCl + KBr ⇌ AgBr + KCl qui a d'abord lieu, est caractérisée par la dissimulation de KCl aux rayons X. La diffusion ionique conduit ensuite à l'obtention de deux mixtes Ag (Cl, Br) à partir des réseaux de AgCl et de AgBr et d'une solution solide unique K (Cl, Br). En milieu hétérogène, l'équilibre obtenu après fusion est rapidement atteint.

Nous avons signalé précédemment [1], [2] l'obtention de solutions solides à cations communs Ag(Cl, Br) et K(Cl, Br) après fusion et refroidissement des mélanges AgCl + KBr. La présente Note est relative à l'étude du processus de formation de ces sels mixtes soit en phases solides soit en milieu hétérogène solide-liquide.

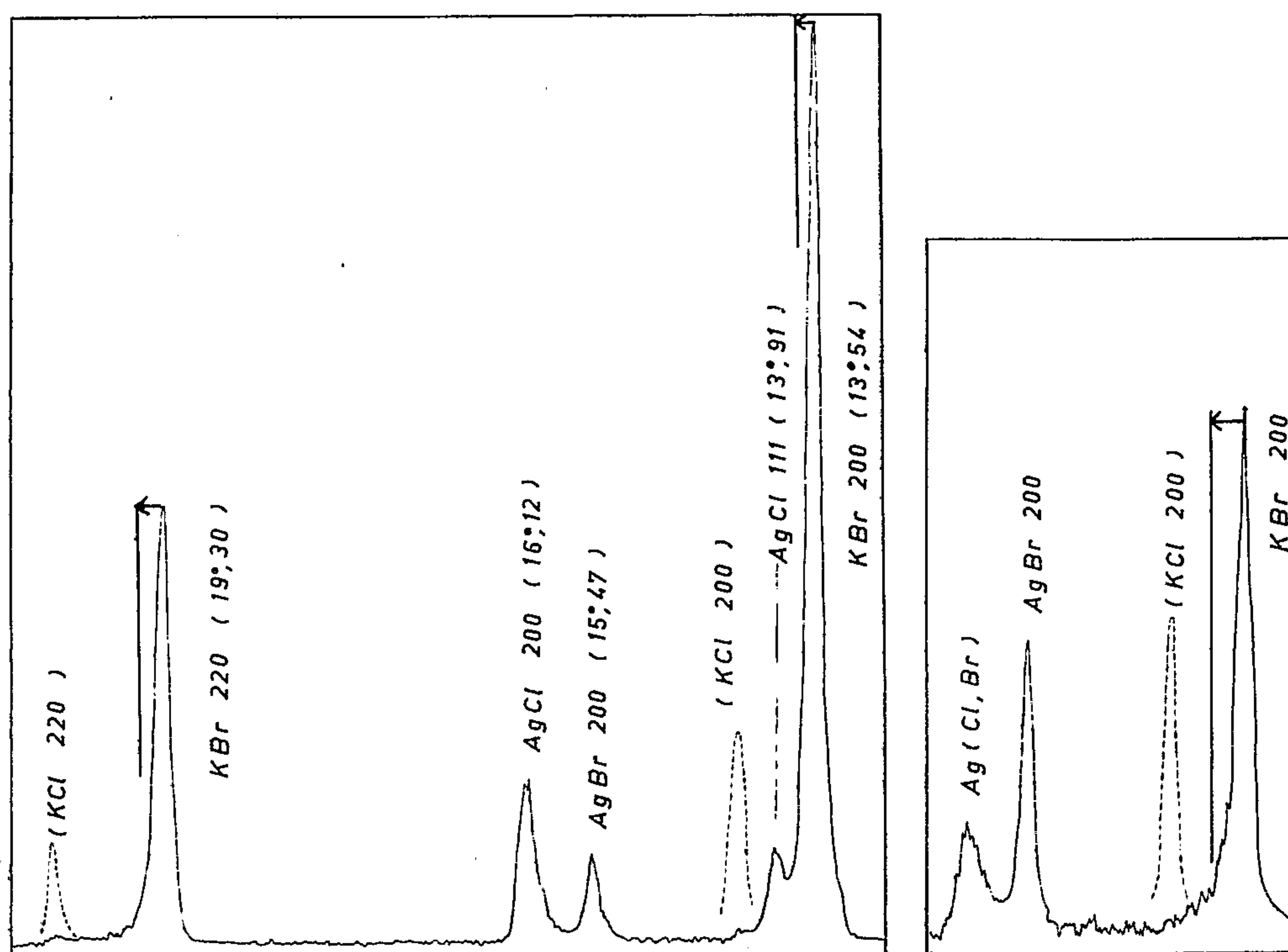


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Mélange équimoléculaire pulvérulent AgCl + KBr, chauffé 25 jours à 200°C.

Fig. 2. — Mélange équimoléculaire pastillé AgCl + KBr, chauffé 5 h 30 mn à 280°C.

L'analyse par diffractométrie à compteur des produits obtenus en fonction des différents facteurs cinétiques a fourni les résultats suivants :

1. *Réaction à l'état solide.* — La réaction de double décomposition, qui a d'abord lieu, se manifeste par l'apparition sur les diffractogrammes de

l'unique réseau de AgBr, près de ceux de AgCl et de KBr non transformés. L'absence du réseau de KCl fut constatée quel que soit l'état de division des sels, leur degré hygrométrique, la pression de pastillage ou le mode de préparation de l'échantillon qui correspond à l'une des trois méthodes suivantes :

a. Les halogénures AgCl et KBr, pulvérisés séparément en grains de 10 à 30 μ, sont mélangés en proportions équimoléculaires, pastillés ou non et abandonnés à une température comprise entre 25 et 285°C.

La réaction a lieu dès la température ambiante pour des sels non desséchés. Si la dessiccation est réalisée à 150°C sous 10^{-3} mm Hg le réseau de AgBr n'est visible qu'après un contact de plusieurs heures à 200°C.

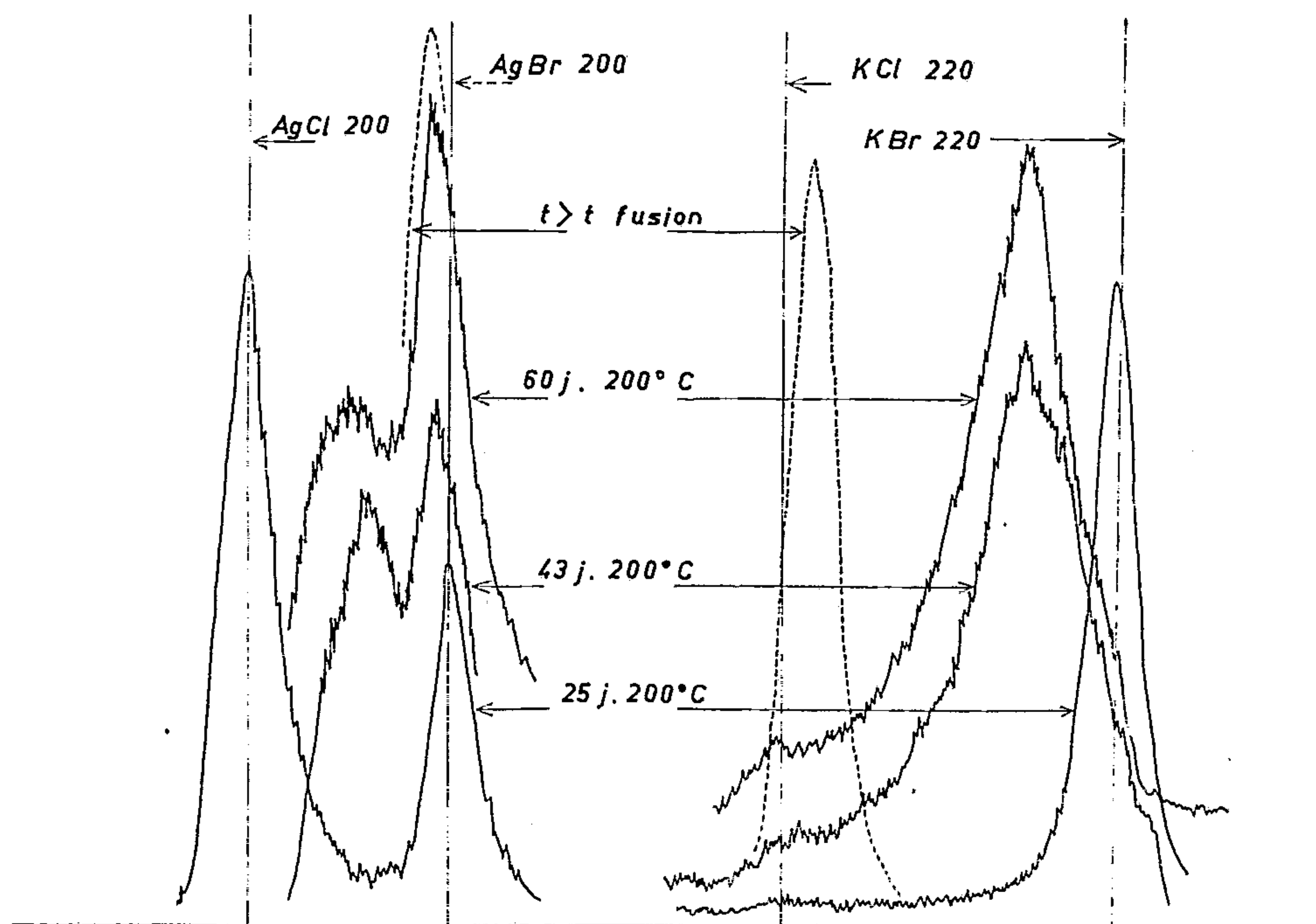


Fig. 3.

Fig. 3. — Évolution, en fonction du temps, de deux groupes de raies relatives au mélange équimoléculaire AgCl + KBr chauffé à 200°C.

b. Les sels initiaux sont pastillés séparément et maintenus en contact par pression. L'observation microscopique montre l'apparition des cristaux cubiques de AgBr sur la surface de la pastille de AgCl. Les diffractogrammes des faces en contact révèlent la présence de AgCl et de AgBr pour l'une d'elles et seulement de KBr pour l'autre.

c. Un monocristal de KBr noyé dans la poudre de AgCl et abandonné un mois à 200°C perd sa transparence après réaction et montre une attaque suivant ses plans de croissance. De ce cristal, dont le réseau demeure inchangé, se détache une croûte jaune épousant les cavités de la corrosion et contenant les halogénures AgCl et AgBr.

Les figures 1 et 2 montrent les diffractogrammes partiels de deux mélanges équimoléculaires AgCl + KBr chauffés respectivement 25 jours à 200°C et 5 h 30 mn à 280°C. On remarque, à la place des raies principales de KCl, un faible épaississement du fond continu et le profil légèrement dissymétrique des raies de KBr. Toutefois ces observations ne semblent pas en rapport avec la quantité de KCl formé au cours de la réaction. En effet une étude par planimétrie du rendement de la réaction a montré que 23,5 % en moles de AgCl se sont transformés en bromure dans le premier cas et 52 % dans le second. Ce pourcentage est également celui de KCl formé. Si cet halogénure était cristallisé les raies de son réseau auraient les intensités représentées en pointillés (*fig.* 1 et 2). Si la formation du mixte homogène K(Cl, Br) était immédiate, on observerait un déplacement des raies du réseau de KBr représenté par des traits verticaux accompagnés d'une flèche. La dissimulation partielle de KCl aux rayons X suggère l'hypothèse de l'existence à l'état amorphe de la presque totalité de KCl, une faible partie seulement entrant en solution avec KBr.

Si la durée de contact est prolongée dans ce domaine de température, on observe à partir de 35 jours à 200°C ou de 6 h à 280°C une modification nette de l'aspect des diffractogrammes. Les raies de chaque réseau deviennent épaisses et accidentées montrant la formation d'une série de solutions solides de diverses concentrations, la position des maximums renseignant sur leur composition moyenne. La figure 3 rend compte de cette évolution, en fonction de la durée de chauffe, pour les plans (200) des halogénures d'argent et (220) des halogénures de potassium. Elle montre l'apparition de deux solutions solides Ag(Cl, Br) et d'une seule solution solide K(Cl, Br). Une diminution très nette de la vitesse de réaction est observée lorsque les deux mixtes Ag(Cl, Br) contiennent respectivement 50 et 92 % de AgBr; la teneur moyenne de K(Cl, Br) en KCl est alors de 25 %. Rappelons qu'après fusion et refroidissement les compositions des solutions solides obtenues à partir d'un mélange initial équimoléculaire sont respectivement 11,8 % AgCl, 88,2 % AgBr, et 11,8 % KBr, 88,2 % KCl.

2. *Réaction en phases solide-liquide.* — Tous les mélanges étudiés, portés quelques minutes à une température supérieure à celle du solidus ont fourni des solutions solides de compositions identiques à celles obtenues pour ces mêmes mélanges après fusion complète.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) G. WATELLE et M. VAUFREY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 885.

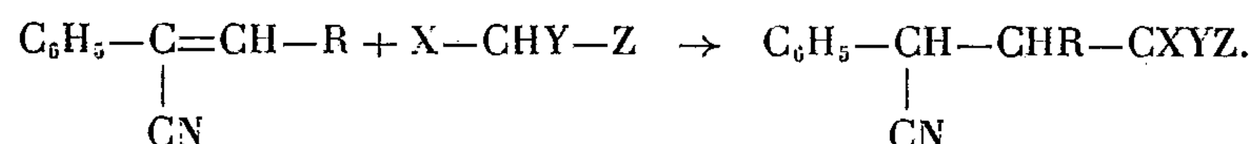
(2) G. WATELLE et R. BOYER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1962.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C.,*
Faculté des Sciences, Dijon, Côte-d'Or.)

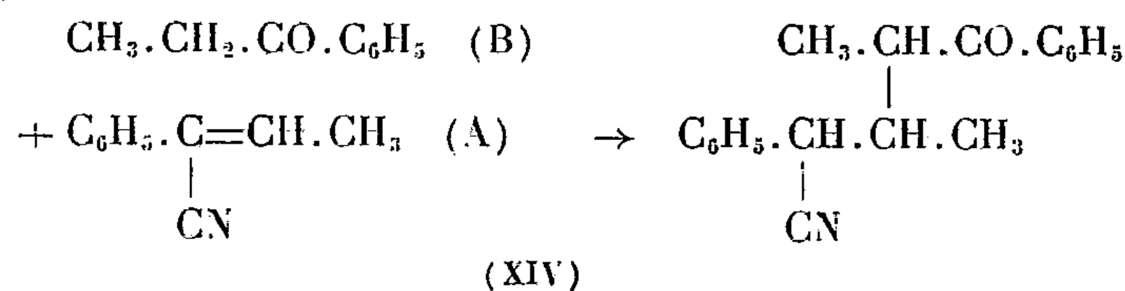
CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions nucléophiles sur l'α-cyanostyrène et le β-méthyl α-cyanostyrène.* Note (*) de MM. **Alain Vigier** et **Jacques Dreux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Un certain nombre de molécules possédant un atome d'hydrogène mobile sont condensées sur l'α-cyanostyrène et le β-méthyl α-cyanostyrène. Le β, β-diméthyl α-cyanostyrène ne donne pas, dans les mêmes conditions, de produit d'addition.

Dans une précédente Note ([1]), l'action des cétones aliphatiques et cyclaniques sur l'α-cyanostyrène a été examinée, nous poursuivons cette étude par l'addition, sur l'α-cyanostyrène et le β-méthyl α-cyanostyrène, de molécules possédant plusieurs groupements activants :



Par exemple, la propiophénone (B) agissant sur le β-méthyl α-cyanostyrène (A) fournira le diméthyl-2.3 oxo-4 diphényl-1.4 butane carbonitrile (XIV) :



Afin de pouvoir comparer les rendements, nous avons opéré dans des conditions identiques; on place dans 200 ml de benzène, 1/4 mole de nitrile éthylénique, 1 mole de produit antagoniste (X—CHY—Z), 10 ml de potasse méthylique 3 N et un peu d'hydroquinone, chauffage à reflux de 30 mn après la fin de l'exothermicité.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Rendements %.	
	α-cyanostyrène.	β-métyl α-cyanostyrène.
Méthyléthylcétone	(I) 40 ([1])	(XII) 20
Méthylbenzylcétone	(II) 55	(XIII) 76
Propiophénone	(III) 51	(XIV) 30
Désoxybenzoïne	(IV) 49	(XV) 46
Acétylacétone	(V) 48	
Acétylacétate d'éthyle	(VI) 59	(XVI) 63
Ethylacétylacétate d'éthyle	(VII) 57	
Malonate d'éthyle	(VIII) 62	(XVII) 44
Ethylmalonate d'éthyle	(IX) 53	
Cyanacétate d'éthyle	(X) 46	(XVIII) 66
Oxo—2 cyclopentane carbonitrile	(XI) 25	(XIX) 4

Nous avons vérifié la constitution des produits obtenus à partir de l'éthylacétylacétate d'éthyle et de l'éthylmalonate d'éthyle, en identifiant les produits de condensation (VII) et (IX) avec les composés préparés par action du cyanure de benzyle sur l'éthyl-hydroxyméthylacétylacétate d'éthyle et l'éthyl-hydroxyméthylmalonate d'éthyle ([2]).

Pour l'oxo-2 cyclopentane carbonitrile, le composé préparé (XI) se décomposant partiellement à la distillation, nous l'avons traité par le mélange de Bradsher pour obtenir l'acide (oxo-2 cyclopentyl)-3 phényl-2 propionique déjà décrit ([3]).

Méthyl-3 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile (I) ([1]).

Oxo-4 diphényl-1.3 pentane carbonitrile $C_{18}H_{17}ON$ (II). — Solide, $É_{0,1}$ 151-152°; F 91-92° (éther de pétrole-benzène); *semicarbazone*, F 170-171° (alcool-eau).

Méthyl-3 oxo-4 diphényl-1.4 butane carbonitrile $C_{18}H_{17}ON$ (III). — $É_{0,2}$ 158-159°; n_D^{25} 1,564; *dinitro-2.4 phénylhydrazone*, F 169° (alcool méthylique).

Oxo-4 triphényl-1.3.4 butane carbonitrile $C_{23}H_{19}ON$ (IV). — Solide, $É_{0,3}$ 192°; F 96° (alcool éthylique); *dinitro-2.4 phénylhydrazone*, F 112-113° (alcool éthylique-acétate d'éthyle).

Acétyl-3 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile $C_{14}H_{15}O_2N$ (V). — $É_{0,1}$ 143°; d_4^{25} 1,0966; n_D^{25} 1,5246; *disemicarbazone*, F 219-220° (alcool éthylique).

Acétyl-2 cyano-4 phényl-4 butyrate d'éthyle $C_{15}H_{17}O_3N$ (VI). — $É_{0,2}$ 144-145°; d_4^{25} 1,0977; n_D^{25} 1,5050; *dinitro-2,4 phénylhydrazone*, F 137-138° (alcool éthylique-benzène).

Acétyl-2 cyano-4 éthyl-2 phényl-4 butyrate d'éthyle $C_{17}H_{21}O_3N$ (VII). — $É_{0,3}$ 146°; d_4^{25} 1,0797; n_D^{25} 1,5027.

(*Cyano-2 phényl-2 éthyl*)-*2 malonate d'éthyle* $C_{16}H_{19}O_4N$ (VIII). — $É_{0,2}$ 144°; d_4^{25} 1,0983; n_D^{25} 1,4910.

Éthyl-2 (cyano-2 phényl-2 éthyl)-2 malonate d'éthyle $C_{18}H_{23}O_4N$ (IX). — $É_{0,5}$ 155°; d_4^{25} 1,0865; n_D^{25} 1,4900.

Dicyano-2.4 phényl-4 butyrate d'éthyle $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (X). — $É_{0,3}$ 156°; n_D^{25} 1,5110.

Diméthyl-2.3 oxo-4 phényl-1 pentane carbonitrile $C_{14}H_{17}ON$ (XII). — $É_{0}$, 119°; d_4^{25} 1,0234; n_D^{25} 1,5132; *semicarbazone*, F 208° (alcool éthylique).

Méthyl-2 oxo-4 diméthyl-1.3 pentane carbonitrile $C_{19}H_{19}ON$ (XIII). — Deux stéréoisomères solides; $É_{0,5}$ 163°; F 70-73° (alcool éthylique); *dinitro-2.4 phénylhydrazone*, F 165° (alcool éthylique-acétate d'éthyle); F 103° (éther de pétrole-benzène); *dinitro-2 phénylhydrazone*, F 218° (acétate d'éthyle).

Diméthyl-2.3 oxo-4 diphényl-1.4 butane carbonitrile $C_{19}H_{19}ON$ (XIV). — $É_{0,5}$ 166°; *dinitro-2.4 phénylhydrazone*, F 194° (alcool éthylique-benzène).

Méthyl-2 oxo-4 triphényl-1.3.4 butane carbonitrile $C_{24}H_{21}ON$ (XV). — Deux stéréoisomères solides; F 125° (alcool méthylique) et F 141° (alcool méthylique).

Acétyl-2 cyano-4 méthyl-3 phényl-4 butyrate d'éthyle $C_{16}H_{19}O_3N$ (XVI). — $É_{0,3}$ 146°; d_4^{25} 1,0845; n_D^{25} 1,5026; *dinitro-2.4 phénylhydrazone*, F 159° (alcool éthylique-benzène).

(*Cyano-2 méthyl-1 phényl-2 éthyl*)-2 *malonate d'éthyle* $C_{17}H_{21}O_4N$ (XVII). — $É_{0,3}$ 149°; d_4^{25} 1,0914; n_D^{25} 1,4928.

Dicyano-2.4 méthyl-3 phényl-4 butyrate d'éthyle $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (XVIII). — Solide; $É_{0,3}$ 159°; F 75° (alcool éthylique).

(*Cyano-1 oxo-2 cyclopentyl*)-2 *phényl-1 propane carbonitrile* $C_{16}H_{16}ON_2$ (XIX). — Solide, F 121° (alcool éthylique).

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) R. LONGERAY et J. DREUX, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3007.

(2) R. LONGERAY et J. DREUX (sous presse).

(3) R. LONGERAY et J. DREUX, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 754.

(*Faculté des Sciences, Institut de Chimie, 93, rue Pasteur, Lyon, 7e.*)

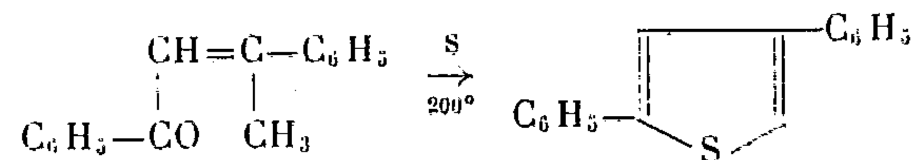
CHIMIE ORGANIQUE. — *Accès aux acyl-4 et thio-acyl-4 dithiole-1.2, thiones-3.* Note (*) de M. **Jean Teste**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par action du soufre sur l'α-méthylchalcone, on peut préparer facilement la benzoyl-4 phényl-5 dithiole-1.2 thione-3; ce dernier composé a été transformé par l'action du pentasulfure de phosphore en dérivé thiobenzoylé correspondant. De tels composés n'ont pas encore été décrits.

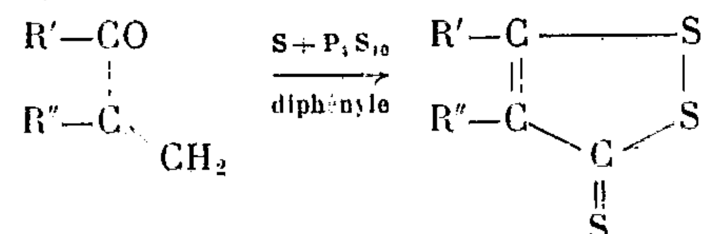
L'action du soufre sur les carbures éthyléniques (en particulier les alcényl-benzènes) pour donner les dithiole-1.2 thiones-3 est une réaction bien connue ([1]) à ([4]).

Par contre, l'action du soufre sur les cétones éthyléniques semble avoir été relativement peu étudiée. L. Legrand ([5]) a soumis un certain nombre de cétones éthyléniques à l'action du soufre ou du mélange de soufre et de pentasulfure de phosphore dans des conditions diverses :

— le soufre seul conduit à des composés thiophéniques; en particulier, la dypnone (β-méthylchalcone) donne le diphényl-2.4 thiophène selon la réaction



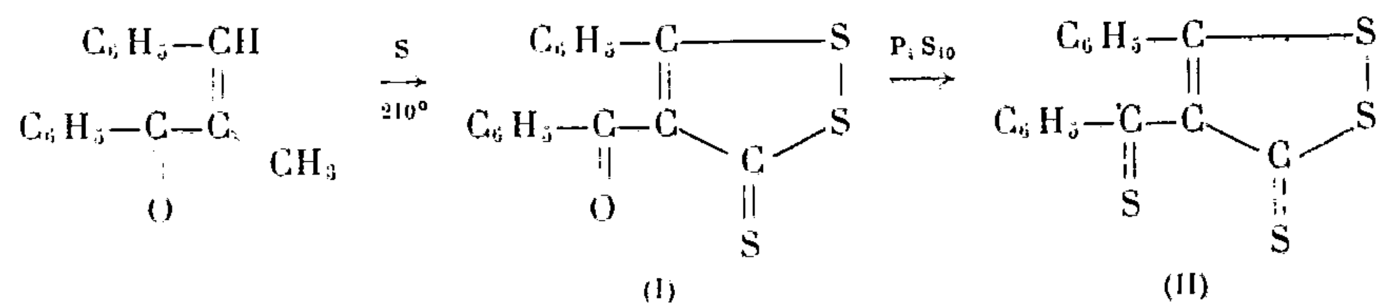
— le mélange soufre-pentasulfure de phosphore conduit à des dithiole-thiones selon le schéma



Dans un cas comme dans l'autre, la fonction cétone disparaît au cours de la sulfuration; il en est de même au cours des synthèses de dithiole-1.2 thiones-3 décrites par L. Legrand et N. Lozac'h ([6]) au départ de cétones saturées, de même squelette carboné.

Nous avons pensé pouvoir obtenir des dithiole-1.2 thiones-3 à partir de cétones éthyléniques tout en respectant le groupement carbonylé.

Dans ce but, nous avons soumis l'α-méthylchalcone à l'action du soufre dans le benzoate d'éthyle et obtenu effectivement la benzoyl-4 phényl-5 dithiole-1.2 thione-3 :



Par action de P_4S_{10} dans le xylène sur le composé (I) nous avons pu sulfurer à son tour le carbonyle situé en 5, ce qui confirme la structure de (I).

A notre connaissance, aucune acyl ni thio-acyl dithiole-thione, n'a encore été décrite.

Nous poursuivons la préparation et l'étude d'acyl et de thio-acyl dithiole-thiones diverses.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Phényl-5 benzoyl-4 dithiole-1.2 thione-3* (I). — On dissout 57 g (0,257 mol) d'α-méthylchalcone préparée selon une modification du procédé décrit [7] dans 135 g de benzoate d'éthyle, et chauffe avec 80 g de soufre en fleur, à l'aide d'un bain métallique. On porte le mélange à reflux à 220° pendant 5 mn, temps nécessaire pour qu'il devienne homogène. On maintient ensuite à 210-215° pendant 2 h 45 mn.

On reprend le mélange encore chaud par le xylène, laisse reposer une nuit. On filtre, lave le soufre précipité au xylène et réunit les filtrats.

Cette solution a été traitée selon la méthode habituelle [1] : par addition de $HgCl_2$ en solution acétonique, on a formé un complexe mercurique orangé, qui fut isolé, puis décomposé par Na_2S en milieu aqueux en présence de benzène; on obtient finalement 36 g de cristaux orangés, soit environ 45 % de la théorie.

Par recristallisation dans le mélange acétate d'éthyle-éthanol puis dans le benzène, puis chromatographie sur alumine (mélange benzène-éther de pétrole) on obtient des paillettes orangées fondant à 110-111° (Maquenne) inchangé par nouvelle cristallisation.

Analyse : $C_{16}H_{10}OS_3$, calculé %, C 61,12; H 3,21; S 30,58; trouvé %, C 61,52-61,75; H 3,11-3,18; S 30,64-30,66.

Action du pentasulfure de phosphore. — On dissout 1,57 g soit 0,005 mol du composé précédent (I) dans 7 ml de xylène. On ajoute 1,5 g de P_4S_{10} finement pulvérisé, et porte à reflux 1 h 50 mn, à l'aide d'un bain d'huile. On reprend encore chaud par le xylène et laisse reposer 2 h.

On filtre, lave le solide au xylène. Du filtrat on a pu isoler, en passant par l'intermédiaire du complexe mercurique, des cristaux rouge foncé. Par recristallisation dans le mélange acétone-acétate d'éthyle, on obtient des aiguilles rouges fondant à 171-172° (Maquenne).

Ce composé est fort probablement la phényl-5 thiobenzoyl-4 dithiole-1.2 thione-3.

Analyse : $C_{16}H_{10}S_4$, calculé %, C 58,15; H 3,05; S 38,80; trouvé %, C 58,19-58,38; H 3,11-3,21; S 38,94.

(*) Séance du 29 mai 1961.

[1] N. LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 840.
[2] A. LÜTTRINGHAUS, H. B. KÖNIG et T. BÖTTCHER, *Ann. Chem.*, 560, 1948, p. 201.
[3] J. SCHMITT et A. LESPAGNOL, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 459.
[4] J. SCHMITT et M. SUQUET, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 84.
[5] L. LEGRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1029.
[6] L. LEGRAND et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1130.
[7] ABELL, *J. Chem. Soc.*, 79, 1901, p. 929.

(*Faculté des Sciences de Rennes,*
Collège Scientifique Universitaire de Brest.)

MINÉRALOGIE. — *Sur la nature minéralogique des pseudo-bauxites.* Note (*) de M. **Guy Périnet**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude radiocristallographique de bauxite varoise a confirmé l'existence d'une couche de transition qui présente l'aspect d'une vraie bauxite, sans en avoir la composition minéralogique.

Dans un travail relatif aux bauxites des Alpilles ([1]) nous avions donné le nom de pseudo-bauxite à une formation, de très faible puissance (quelques centimètres) s'intercalant entre le mur calcaire et la bauxite proprement dite. Ce terme nous a paru justifié par le fait que la formation ci-dessus présente l'aspect macroscopique d'une bauxite pisolithique tout en ne contenant aucune alumine libre; la matrice est composée en effet d'un mélange intime kaolinite-hématite tandis que les pisolithes ne contiennent que de l'hématite.

Certains auteurs avaient déjà noté que, très souvent, les bauxites ne reposaient pas directement sur le calcaire; mais cette couche intercalaire était assimilée à une argile résiduelle résultant de la dissolution du mur.

Or, nous avions remarqué que, dans les Alpilles, le résidu obtenu par une dissolution chlorhydrique très lente des calcaires du mur se composait, en dehors d'une matière organique noire, d'une boue rouge; par diffraction des rayons X, nous avions diagnostiqué un mélange quartz-kaolinite; la couleur rouge étant due sans doute à de l'oxyde de fer insuffisamment cristallisé pour être visible aux rayons X car, après un traitement thermique de 4 h à 750°, on obtenait un diagramme quartz + hématite.

Nous avons voulu savoir si, dans d'autres gisements, la composition de la pseudo-bauxite était aussi différente de celle du résidu insoluble aux acides du mur et nous avons étudié un gisement du Var, près de Brignoles, le Val.

Là aussi, nous avons constaté que la pseudo-bauxite se composait d'un mélange kaolinite-hématite, pour la matrice et d'hématite seule pour les pisolithes. Quant au résidu insoluble à l'attaque chlorhydrique lente de la calcite du mur il s'agit toujours d'une boue rouge mais composée cette fois-ci de kaolinite, d'illite et de goethite. La kaolinite prédomine nettement; les deux minéraux argileux ont été déterminés sans ambiguïté par la technique classique des agrégats orientés (sans et après traitement thermique à 550°). Le terme illite est pris au sens large du mot car il est difficile de différencier les divers types de mica, dans un mélange complexe.

Ainsi, nous avons mis en évidence à nouveau l'existence d'une pseudo-bauxite s'intercalant entre la vraie bauxite et le calcaire du mur; cette pseudo-bauxite n'est pas une simple argile résiduelle et le problème de sa genèse reste entier.

(*) Séance du 29 mai 1961.

([1]) C. Duboul-Razavet et G. Périnet, *Congrès des Sociétés savantes*, 1959, p. 397-404.

(*Laboratoire de Rayons X du Centre de Recherches de Marseille, C. N. R. S.*)

MINÉRALOGIE. — *Changement de position du magnésium dans une montmorillonite sous l'influence d'un acide en solution diluée.* Note (*) de MM. **Jean Girod** et **Jean Lacroix**, présentée par M. Jean Wyart.

Par action d'un acide en solution diluée sur une montmorillonite une partie du magnésium du réseau passe à l'état de magnésium déplaçable.

Les expériences dont nous donnons ici les résultats portent sur une montmorillonite bien caractérisée par son diagramme de rayons X, par les courbes d'analyse thermique différentielle ([1]) et d'analyse thermogravimétrique, par la détermination de sa capacité d'échange.

Un échantillon de 5 g de cette argile est placé dans un tube à centrifugation et traité à plusieurs reprises par une solution normale de chlorure de potassium afin de déplacer par les ions K^{+} tous les autres ions déplaçables, c'est-à-dire, pour la montmorillonite considérée, les ions Ca^{2+}, Mg^{2+} et Na^{+}. L'excès de chlorure de potassium est ensuite éliminé par lavage à l'eau distillée.

L'échantillon ainsi préparé qui ne renferme plus d'autres cations déplaçables que le potassium, est dispersé dans 70 ml d'une solution renfermant une quantité d'acide chlorhydrique évaluée par 15 ml N/10, puis laissé en contact avec cette solution pendant 24 h dont 6 h d'agitation continue. Après centrifugation prolongée, on sépare, par décantation, la solution du dépôt, et sur une partie aliquote de la solution on détermine l'acidité libre et la quantité de magnésium. Voici les résultats rapportés au volume total, correspondant aux 5 g d'argile, l'unité de mesure étant le millilitre de solution N/10 :

Acidité libre	4,2
Mg^{2+}	0,05 (ordre de grandeur)

Pour une acidité appréciable à l'équilibre, il n'existe que des traces de magnésium en solution. Il ne faudrait pas déduire de ce fait que l'action de l'acide sur le magnésium du réseau est négligeable. La suite de l'expérience va montrer que cette action est très nette :

Le résidu solide du traitement acide est agité, après lavage à l'eau distillée, pendant 2 h, avec une solution normale de chlorure de potassium. Une centrifugation suffisamment prolongée fournit ensuite un liquide limpide, sur une partie aliquote duquel on dose l'ion Mg^{2+} ; on trouve que la quantité de cet ion, rapportée aux 5 g de montmorillonite, est de 1,4.

Donc, dans l'échantillon de la montmorillonite étudiée, renfermant exclusivement du potassium déplaçable, il apparaît, après un traitement

par une solution diluée d'acide, une certaine quantité de magnésium déplaçable.

Interprétation des résultats. — Lorsque nous avons traité la montmorillonite K par la solution acide, des ions H^+ ont déplacé les ions K^+ se trouvant en position facilement échangeable, le déplacement étant pratiquement total. Il s'agit vraisemblablement de déplacements sur des sites externes latéraux, avec formation de groupes — OH liés au cristallite, à protons très peu dissociables, ou encore de groupes — O —, également liés. Une partie de l'acide ajouté se trouve donc très rapidement neutralisée et ne peut plus avoir d'action sur le réseau cristallin.

Ces déplacements facilement effectués, l'effet tampon de l'argile vis-à-vis de l'acide devient très faible, et dans ces conditions, il se produit une légère attaque du réseau aboutissant au passage en position échangeable d'une partie du magnésium structural, la montmorillonite ayant évidemment subi l'action d'un excès d'acide puisque nous trouvons 4,2 d'acide libre dans la solution de contact, après obtention de l'équilibre.

Comme d'autre part, on ne trouve pas de quantité appréciable de magnésium dans cette solution acide, il faut penser que dans les conditions d'acidité réalisées, le magnésium échangeable reste lié au réseau, malgré la présence en solution d'une petite quantité de chlorure de potassium, et ce n'est que le traitement ultérieur par un sel neutre de concentration suffisante, solution normale de KCl, qui permet un déplacement important de cet élément et par suite son passage en solution.

Il faut remarquer que, lors du traitement de la montmorillonite par l'acide, une partie de l'aluminium du réseau a participé à l'équilibre en fournissant une quantité équivalente d'aluminium échangeable, qui est effectivement déplacé par KCl N. Le liquide provenant du déplacement renferme 3,1 d'aluminium.

(*) Séance du 29 mai 1961.

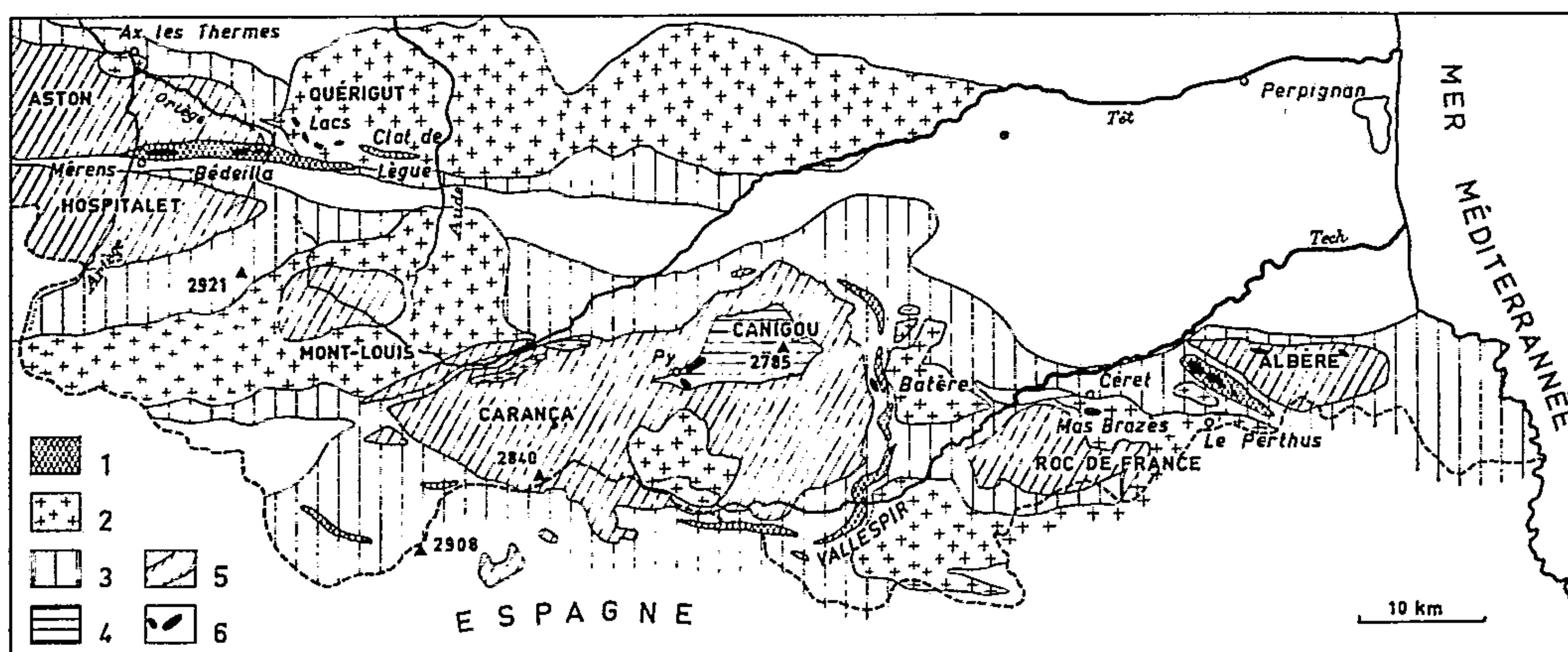
(1) Déterminations effectuées au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse.

(*E. N. S. Agronomique de Toulouse, Laboratoire de Chimie.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur les roches ultrabasiques (cortlandites) du paléozoïque inférieur de la partie orientale des Pyrénées.* Note (*) de MM. **Gérard Guitard** et **Eugène Raguin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des roches ultrabasiques (Cortlandites), localisées dans certains granites, dans des migmatites et des gneiss des Pyrénées orientales et de l'Ariège, spécialement celles du massif granitique de Quérigut sont considérées classiquement comme produites par le métamorphisme de ce granite ayant transformé des enclaves de calcaires magnésiens. Des études récentes indiquent qu'elles dérivent en réalité de petites intrusions vulcanogènes intercalées dans les sédiments et plus ou moins modifiées par le métamorphisme hercynien ou la granitisation.

Il s'agit d'une association pétrographique caractérisée par des péridotites à hornblende et biotite (cortlandite), des hornblendites, des gabbros et des diorites foncées souvent quartzifères. Dans toutes ces roches la hornblende est largement développée; dans les péridotites et certains gabbros elle renferme de l'olivine (80 % Fors.) en petites inclusions pœcilitiques. La hornblende, dont il existe plusieurs variétés, est souvent de teinte pâle, peu ou moyennement alumineuse (3 à 10 % Al_2O_3) et de nombreuses



Répartition des métavolcanites
dans les terrains anciens de la zone axiale des Pyrénées orientales.
1, métavolcanites type « gneiss granulé »; 2, granites circonscrits; 3, paléozoïque; 4, série profonde du Canigou; 5, gneiss; 6, roches ultrabasiques et métagabbros.

inclusions de minerais attestent parfois sa nature rétromorphique. La biotite, riche en magnésium, est toujours remarquablement fraîche et formée tardivement. Les types les plus basiques forment habituellement de petits amas de quelques mètres ou décamètres au milieu des roches dioritiques du cortège, mais dans l'Albère les amas péridotitiques atteignent près d'un kilomètre.

On rencontre ces roches (*fig.* 1) dans la partie sud-ouest du massif de Querigut (Aude) auprès des lacs de Laurenti, Balboune, Estagnet et Baxouillade où elles sont noyées dans le granite et voisines de vastes

enclaves de calcaires paléozoïques; dans la partie orientale du massif de l'Aston (Ariège) entre l'Ariège et l'Oriège (Nord de Merens et pic de Bedeilla) où elles sont indépendantes du granite de Querigut. Dans les Pyrénées orientales on les rencontre au Nord du mas Brazès, dans le massif du Roc de France et surtout dans le massif de l'Albère, en particulier au Nord-Est du Perthus avec un développement important. Dans le Canigou on connaît des hornblendites et des diorites mélanocrates à l'Ouest de la mine de Batère et surtout dans la région de Py. Dans les régions granitisées il n'est pas toujours facile de distinguer ces « métagabbros » des roches basiques grenues post-tectoniques liées à la mise en place des granites.

Dans le massif de Querigut, l'un de nous (E. R.) avait remarqué ([1]) que les petits amas péridotitiques dans le granite ne représentent pas l'évolution normale d'enclaves de calcaires magnésiens conformément à la théorie de A. Lacroix ([2]). L'assimilation de telles enclaves n'aboutit qu'à des faciès dioritiques fins. Aussi l'hypothèse de migrations chimiques ferromagnésiennes locales en rapport avec le développement de migmatite avait-elle été proposée. Cette explication avait été également retenue pour les amas basiques de Py dans le Canigou ([3]).

Ultérieurement nous avons cependant constaté la fréquence de ces roches basiques et ultrabasiques en dehors des domaines granitiques ou très migmatiques, et leur association fréquente à des sédiments riches en matériaux pyroclastiques. En effet, il existe dans la « série de Canaveilles », probablement cambrienne, des massifs du Canigou et de l'Albère, de nombreux bancs de « gneiss granulés » qui sont d'anciens tufs volcaniques plus ou moins remaniés ([4]) pouvant passer à des grauwackes ou à des arkoses, recristallisés par le métamorphisme général mésozonal. Ces bancs sont voisins des bancs calcaires de la même série. Or c'est au sein de cet ensemble volcano-sédimentaire souvent « dioritisé » que se rencontrent les péridotites de l'Albère.

Nous avons retrouvé une importante formation de « gneiss granulé » dans la partie méridionale du massif de l'Aston et sur l'Oriège (Nord de Merens, pic de Bedeilla, pic de Recantous). Dans le cirque de Bedeilla les amas de péridotite et de métagabbros s'intercalent dans ces anciens tufs où l'on reconnaît encore d'anciennes structures d'agglomérats.

Une autre observation, qui semble décisive, est qu'il nous a été possible de suivre dans la partie méridionale du massif granitique de Querigut, la continuité des assises calcaires paléozoïques qui pénètrent obliquement dans le massif et vont former à l'intérieur les grandes zones d'enclaves calcaires des lacs du Quérigut. Ces calcaires sont flanqués aux Clots-de-l'Egue par des « gneiss granulés » typiques, qui se granitisent et prennent le faciès d'un granite schisteux en pénétrant dans le massif de granite. Néanmoins quelques lits de poudingues se retrouvent de distance en distance contre les calcaires jusqu'auprès de l'étang de Laurenti. L'association granulés-calcaires conduit à l'assimilation de ces couches à la Série de

Canaveilles, probablement cambrienne, et non à des formations dévoniennes ainsi qu'il était admis jusqu'alors. Dans ces conditions la présence des péridotites et roches associées devient toute naturelle dans la région riche en bancs calcaires des lacs du Quérigut. Les roches ultrabasiques ont résisté à l'assimilation par le granite. Ces faits légitiment la conclusion indiquée dans le résumé de la présente communication. A ce propos il n'est pas sans intérêt de rappeler l'existence d'une trilogie : tufs remaniés, calcaires, amas de roche grenue amphibolique à composition gabbroïque, dans le Cambrien du Maroc (5).

Un problème qui reste ouvert est l'origine des faciès ultrabasiques de séries volcaniques, inconnus dans le volcanisme actuel et difficiles à concevoir comme de simples magmas effusifs. Une mise au point plus générale de ce problème a été donnée dernièrement par W. E. Petrascheck (6) qui distingue parmi les péridotites celles de nature plutonique et celles de nature volcanique.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) E. RAGUIN, *Bull. Soc. Sc. nat. Toulouse*, 85, 1950, p. 266-269.

(2) A. LACROIX, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, nor 64 et 71, 1899-1900.

(3) G. GUITARD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 3, 1953, p. 43-57.

(4) G. GUITARD et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2749.

(5) F. PERMINGEAT, *Serv. géol. Maroc, Not. et Mém.* nos 141, 1957.

(6) W. E. PETRASCHEK, *Geol. Rundschau*, 48, 1959, p. 205-217.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières*
et *Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines*.)

GÉOLOGIE. — *La série du Flysch de Moglio-Testico de la nappe du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes franco-italiennes.* Note (*) de M. **Daniel Haccard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La Série de Moglio-Testico est une série flysch à caractères particuliers, considérée comme une variation de faciès de la série du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes. Elle représente un élément tectonique autonome serré entre le domaine oriental et le domaine occidental de la nappe du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes franco-italiennes.

Dans le corps de la nappe du Flysch à Helminthoïdes des Alpes maritimes franco-italiennes s'intercale, entre les affleurements de Flysch à Helminthoïdes à faciès de San Remo-mont Saccarel et ceux à faciès d'Albenga-Alassio ([1]), l'affleurement d'une série marno-gréseuse. Cette série constitue une bande orientée Sud-Est - Nord-Ouest, large de 5 à 6 km, qui s'étend d'Alassio-Laigueglia à Pieve di Teco. Elle fut primitivement rapportée à une variation de faciès de la série supérieure ou série à dominante marneuse du Flysch à Helminthoïdes du type San Remo-mont Saccarel. Mes études détaillées conduisent à rejeter cette hypothèse et à mettre en évidence que cette série doit être envisagée, tant au point de vue stratigraphique que tectonique, comme un élément autonome.

Constitution de la Série de Moglio-Testico. — Elle se compose d'un Flysch marno-gréseux appelé Flysch de Testico et d'une série à faciès flysch schisto-gréseux et manganésifère, qui lui est stratigraphiquement liée à la base. Cette dernière est nommée Série de Moglio. Moglio et Testico sont deux villages où ces formations sont particulièrement bien représentées.

1. *La Série de Moglio.* — Elle n'affleure que sur la bordure nord-est de l'ensemble Moglio-Testico. Elle présente son maximum d'épaisseur, soit 100 m, entre Alassio et Marmoreo. On a évalué cette épaisseur, compte tenu des nombreux replis qui affectent la série, d'ailleurs fortement écrasée et laminée.

Dans la région de Moglio même, elle est constituée par un Flysch schisto-gréseux très tectonisé, transformé en une mylonite. Un *boudinage* généralisé affecte les bancs gréseux qui sont morcelés en pseudo-nodules allongés, emballés dans des schistes grisâtres. Les grès siliceux présentent une patine brunâtre due à la présence de manganèse et de fer.

Cette série semble surmontée par des schistes mordorés et verdâtres d'une dizaine de mètres d'épaisseur qui supportent la Série de Testico.

Dans la région de Casa Ebrea, affleure, à la faveur d'un repli anticlinal, une série flysch qui, en position subordonnée par rapport à la Série de Testico, paraît être l'équivalent peu tectonisé de la Série de Moglio. Ce Flysch est constitué par la répétition monotone de séquences construites suivant le schéma : grès siliceux verts, manganésifères, en bancs de 4 à 10 cm de puissance; schistes verdâtres à aspect lustré. Le passage grès-schistes est progressif. Le contact entre cette série et la Série de Testico est bien visible. Il ne s'intercale pas ici les termes schisteux observés dans la région de Moglio.

Dans la région de Marmoreo, des bancs de roches volcaniques puissants de 1 à 2 m sont incorporés à la Série de Moglio fortement écrasée avec laquelle ils paraissent stratigraphiquement liés. Ces roches peuvent être rattachées sous toute réserve à des andésites très altérées. Elles sont liées à des brèches constituées par des éléments de même nature

pétrographique, qui se présentent sous la forme de boules arrondies, entourées par une roche sédimentaire siliceuse très recristallisée qui devait être un grès. Associées à ce complexe volcanique, on trouve des brèches formées par des fragments anguleux de roches siliceuses et schisteuses semblables à celles qui entourent les andésites. Ces fragments sont cimentés par du quartz très fin en grains jointifs. Ce complexe paléovolcanique et son cortège sédimentaire présentent les traits de formations volcaniques sous-marines.

2. *La Série de Moglio.* — Il s'agit d'une série à faciès flysch très replissée. On peut lui attribuer une puissance de 300 à 350 m. Elle est constituée par la répétition monotone de séquences construites sur le schéma : grès fins à ciment calcaréo-marneux, très micacés; calcaires marneux; schistes. Les niveaux gréseux ont une épaisseur de 5 à 20 cm. Les termes calcaréo-marneux ont en général une puissance plus grande, de l'ordre de 20 à 30 cm en moyenne, pouvant aller jusqu'à 1 m. La Série de Testico présente dans la région de Mucho Pietre une variation de faciès appréciable caractérisée par l'intercalation de termes calcaires francs à spicules de Spongiaires et à Radiolaires.

La Série de Moglio-Testico s'est révélée peu fossilifère. Malgré des échantillonnages systématiques, les données paléontologiques sont rares et peu significatives. Il n'a en effet été découvert (uniquement dans la Série de Testico) que de rares exemplaires de Globigérines naines à cachet crétacé. On peut envisager un âge crétacé supérieur pour tout ou partie de la série.

Position structurale de la Série de Moglio-Testico. — Cette série est fortement serrée entre le domaine occidental et le domaine oriental du Flysch à Helminthoïdes.

Sur sa bordure nord-est, elle repose en contact anormal sur les termes à dominante calcaire de la série à Helminthoïdes du domaine d'Albenga-Alassio. Entre Alassio et Degolla, le contact s'effectue par l'intermédiaire de la Série de Moglio supportant la Série de Testico. Au-delà, entre Degolla et Pieve di Teco, la Série de Testico repose directement sur la série à dominante calcaire du Flysch à Helminthoïdes. Localement apparaît, à la base de la Série de Testico, la Série de Moglio qui souligne le contact anormal.

Sur la bordure sud-ouest, le contact anormal entre la série de Moglio-Testico et le Flysch à Helminthoïdes du domaine occidental est manifeste. Entre Laigueglia et Colle San Giacomo, c'est la Série à dominante calcaire du Flysch à Helminthoïdes qui vient reposer sur la Série de Testico. Le complexe de base subordonné à cette série du Flysch à Helminthoïdes jalonne le contact anormal. A partir de Colle San Giacomo, le contact se redresse puis s'infléchit vers le Sud-Ouest de telle façon que la Série de Testico vient reposer sur les affleurements de complexe de base du Flysch à Helminthoïdes de Caravonica et Colle San Bartholomeo, rabotant des structures anticlinales couchées au Nord de Colle San Bartholomeo, le contact s'effectue avec la série à dominante calcaire du Flysch à Helminthoïdes.

Conclusions. — La Série de Moglio-Testico représente un élément tectonique autonome, apparemment inclus dans le corps de la nappe du Flysch à Helminthoïdes. La convergence de faciès entre la Série de Moglio et le complexe de base du Flysch à Helminthoïdes à faciès de San Remo-mont Saccarel est frappante (signalons toutefois que les schistes rouges

caractéristiques du complexe de base du Flysch à Helminthoïdes n'existent pas dans la Série de Moglio). Elle conduit à envisager que la Série de Moglio-Testico représente une variation de faciès de la série du Flysch à Helminthoïdes de la nappe des Alpes maritimes. Cette variation de faciès s'inscrit dans celles qui avaient primitivement été signalées, mais qu'il appartient maintenant d'envisager en fonction de cette donnée nouvelle.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) M. LANTEAUME, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 115-123.

GÉOLOGIE. — *Sur l'extension des Alvéolines du Sénonien en Périgord.* Note (*) de Mme **Micheline Séronie-Vivien**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Cette Note précise l'extension géographique et la répartition verticale des Alvéolines du Sénonien en Périgord. Elles y sont liées à un faciès de calcaires organo-détritiques.

Les Alvéolines ont été signalées en Aquitaine pour la première fois, en 1877, par Arnaud [1], dans des niveaux du Campanien. C'est à Belvès (Dordogne) et dans les environs immédiats de cette ville, en particulier dans la tranchée de chemin de fer à Larzac, que l'auteur a localisé sa découverte. Il pensait que ce fossile avait une extension géographique limitée à la vallée de la Noze.

Plus tard, en 1936, ces Alvéolines firent l'objet d'une étude paléontologique détaillée de la part de M. Reichel [2], qui créa pour elles le genre et l'espèce *Subalveolina dordonica.* Les types ont été tirés d'un échantillon provenant de Belvès et qui faisait partie des collections de l'École des Mines de Paris.

Par la suite, ces Alvéolines ont été trouvées au Nord-Est de Belvès par M. R. Séronie-Vivien [3] qui les signale à Campagne dans l'auréole sénonienne de l'anticlinal de Saint-Cyprien.

Nous-même avons constaté la présence des Alvéolines bien au-delà de la vallée de la Dordogne, en différents points qui permettent de jalonner leur aire d'extension, qui se trouve considérablement agrandie et atteint la vallée du Manoire, affluent de l'Isle.

Ainsi, la limite de pénétration de ces Foraminifères en Aquitaine se trouve reportée beaucoup plus au Nord que celle supposée par Arnaud d'après les premières observations faites dans la région de Belvès.

Voici l'énumération, en remontant du Sud vers le Nord, des lieux où nous avons trouvé des Alvéolines :

— Moulin de la Grènerie, commune de Doissat;
— Belvès, au pied de la ville, près de la gare;
— Pomarède, commune de Le Coux-et-Bigaroque;
— Suquet et Fromental, commune de Mouzens;
— Le Peyrat et au-dessus du Moulin du Porteil, commune de Campagne;
— Bara Bahau, commune du Bugue;
— Chemin du Cro de Granville à Miremont, commune de Rouffignac;
— Giraudel, commune de Rouffignac;
— Tranchée du chemin de fer à Saint-Antoine-d'Auberoche.

La puissance de la zone à Alvéolines décroît assez rapidement vers le Nord. D'une trentaine de mètres à Belvès, elle n'atteint pas 1 m à Saint-Antoine-d'Auberoche.

Les niveaux contenant des Alvéolines présentent deux faciès lithologiques qui correspondent à deux types de sédimentation inégalement favorables au développement de ces organismes. D'une part, on trouve ces Foraminifères dans un calcaire graveleux à très nombreux débris organiques en général roulés. Ce calcaire contient toujours de la glauconie, des oxydes de fer et des quartz en plus ou moins grande quantité. La microfaune associée se compose principalement de nombreux *Monolepidorbis Douvillei* Astre (= *Orbitoides Tissoti* Schlumb. de Neumann), *Meandropsinidæ*, *Miliolidæ* à test épais, et de *Rotalidæ* (en particulier *Nummofallotia*). D'autre part, les Alvéolines se rencontrent également dans un calcaire crayeux à structure cryptocristalline ou finement grumeleuse. L'élément clastique est inexistant ou représenté seulement par de rares quartz, petits et anguleux. Ce calcaire contient une microfaune relativement pauvre : spicules et rares *Peneroplidæ*.

En comparant la position stratigraphique respective de la zone à Alvéolines dans les différents gisements énumérés plus haut, on constate que l'apparition des Alvéolines est sensiblement contemporaine dans toute la région considérée, mais que leur disparition se fait très vite dans la partie septentrionale, et devient de plus en plus tardive vers le Sud. Cette disparition semble due à l'établissement de conditions de milieu défavorables à la vie et au développement de ces Foraminifères. En effet, les Alvéolines se raréfient au fur et à mesure que les bancs de calcaires à spicules se développent.

Or, ces calcaires apparaissent plutôt dans le Nord du Périgord que dans le Sud, et plus particulièrement dans la région de Belvès où le faciès des calcaires organo-détritiques, qui a commencé au début du Sénonien, ne dure jusqu'à un niveau élevé.

Le développement et l'extension des Alvéolines semblent intimement liés à ce faciès qui devait leur être favorable.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) H. Arnaud, *Mém. Soc. géol. Fr.*, 2e série, 10, 1877.

(2) M. Reichel, *Mém. Soc. Pal. Suisse*, 57, 1936.

(3) M.-R. Séronie-Vivien, *C. R. 84e Congrès Sociétés savantes Paris et Départements*, Dijon, 1959, *Colloque sur le Crétacé supérieur français*, p. 570-578.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Étude minéralogique des argiles actuelles du bassin de la Vilaine.* Note (*) de M. **Robert Lafond**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Présence de pyrophyllite détritique dans des argiles du cours supérieur et du cours moyen de la Vilaine. L'absence complète de ce minéral dans l'estuaire permet d'affirmer que les apports sédimentaires en aval de Redon sont uniquement d'origine marine. L'étude de la proportion relative de la kaolinite et de l'illite dans les sédiments estuariens confirme ce résultat.

J'ai pu recueillir un certain nombre d'échantillons de vases actuelles dans le bassin de la Vilaine en 1960, au cours d'une campagne d'étude de l'estuaire faite en liaison avec le Laboratoire Central d'Hydraulique de France.

La composition minéralogique de la fraction pélitique de ces sédiments (qui représente 80 à 98 % du poids du sédiment total, suivant les points) a été étudiée aux rayons X, à l'aide d'un diffractomètre C.G.R. Les analyses ont été effectuées sur des agrégats orientés, formés par sédimentation à partir de vases défloculées et dispersées, suivant les techniques habituelles du laboratoire.

Pour chaque sédiment, un premier diagramme a été exécuté sur agrégat brut. Trois autres diagrammes ont été faits, pour lever les indéterminations éventuelles :

1° après traitement de l'argile par le chlorure de calcium puis la glycérine;

2° après cuisson des agrégats à 530°;

3° après attaque à l'acide chlorhydrique 2 N bouillant.

La proportion relative d'illite et de kaolinite dans chaque échantillon a été estimée en comparant l'intensité relative des réflexions (001) correspondant à ces deux minéraux.

On peut résumer les résultats obtenus de la manière suivante :

1° Dans le cours supérieur de la Vilaine, en amont de Rennes, l'analyse minéralogique d'échantillons recueillis aussi bien dans des étangs qu'au voisinage du lit du cours d'eau montre que la composition du matériel varie en fonction du lieu de prélèvement, reflétant ainsi la diversité des roches du substratum. Partout, on rencontre une association triple illite-kaolinite-chlorite. En certains points, illite et kaolinite sont présentes en quantité comparable (Vitré, étang du Boulet), ailleurs l'illite est dominante. Partout cependant la kaolinite reste très abondante (étang d'Ouée, étang de Chevré). La chlorite est assez largement représentée la plupart du temps mais elle n'est jamais dominante.

Sur certains diagrammes (Vitré, étang de Chevré) apparaissent en outre des réflexions correspondant aux écarts réticulaires suivants : 9,19-9,20, 4,60 et 3,05 Å.

L'intensité et la netteté des réflexions impliquent pour le minéral qui les provoque un état cristallin franc et une relative abondance. Ces écarts réticulaires, très différents de ceux des autres micas et minéraux argileux, caractérisent la pyrophyllite; la confusion ne serait à la rigueur possible qu'avec le talc (une stéatite métamorphique nous a donné avec le même appareil les écarts réticulaires suivants : 9,42, 4,67 et 3,12 Å). Les raies de la pyrophyllite persistent après le traitement acide et le chauffage à 530°; elles ne sont pas affectées par les ions Ca.

D'autres échantillons du haut bassin de la Vilaine, par contre, ne contiennent absolument pas de pyrophyllite (étang du Boulet).

2° Dans le cours moyen de la Vilaine, entre Rennes et Redon, les vases recueillies ont une constitution analogue à celle des argiles du haut-bassin. Une vase de Saint-Anne-sur-Vilaine apparaît constituée par de l'illite (légèrement dominante), de la kaolinite abondante, de la chlorite bien individualisée, de la pyrophyllite en quantité sensible, mais beaucoup moins grande que dans les échantillons du cours supérieur. Ce dernier minéral est toujours caractérisé par ses trois réflexions basales dans le spectre. Sa plus faible proportion relative dans le sédiment doit évidemment s'interpréter par le mélange, dans le cours moyen, des argiles provenant de différentes zones du cours supérieur.

3° Dans l'estuaire, en aval de Redon, les vases ont un aspect différent; ce sont des sédiments calcaires (de 12 à 21 % et en moyenne 17 % de carbonate de calcium) à pH basique (8 à 8,5), alors que les argiles du haut bassin étaient à pH acide (5,20 à 6,40). Leur composition minéralogique est également assez différente; tous les échantillons étudiés de l'embouchure à Redon, sur 50 km de rivière maritime, sont constitués d'ailleurs par les mêmes minéraux.

Illite et kaolinite sont associées et abondantes. Sauf sur un seul échantillon où les deux minéraux paraissent en même proportion, l'illite est légèrement dominante par rapport à la kaolinite. La variation du rapport illite/kaolinite, toujours faible, ne paraît pas suivre de loi précise; en particulier, la kaolinite est un peu plus abondante près de Redon et de Tréhiguier. Les valeurs du rapport kaolinite/illite sont en tous cas très franchement différentes de celles qu'on observe dans la haute et la moyenne Vilaine; elles se rapprochent par contre beaucoup des données relatives aux vases littorales de l'Atlantique ([1]). De la chlorite, le plus souvent mal cristallisée, se retrouve dans tous les échantillons. Elle est parfois abondante, parfois en quantités assez faibles. La pyrophyllite, quant à elle, est rigoureusement absente de toutes les préparations.

La présence de la pyrophyllite, qui à ma connaissance est signalée pour la première fois en France dans un sédiment, permet de régler définitivement le problème de l'origine des apports estuariens dans la Vilaine, ce qui conduit à réviser sur ce point les conclusions de travaux antérieurement effectués avec un appareillage moins sensible ([2]). L'absence de pyrophyllite

d'une part, et la valeur du rapport kaolinite/illite d'autre part, permettent en effet d'affirmer que la sédimentation de l'estuaire dans les conditions actuelles a une origine presque exclusivement marine. Même en période de crue, l'apport solide des régions situées en amont de Redon peut être considéré comme négligeable vis-à-vis du stock vaseux mobile dans l'estuaire. Ces conclusions s'accordent d'ailleurs bien avec celles qu'on peut tirer de l'étude granulométrique des sédiments, ainsi que des observations directes.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) A. Rivière, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 843; J. Debyser, cité par L. Berthois, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 231.

(3) L. R. Lafond, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6, nº 3, 1953, p. 175.

(*Laboratoire de Sédimentologie de la Faculté des Sciences, Orsay.*)

GÉOPHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Quelques résultats de prospection gravimétrique par mesure directe des dérivées secondes verticales de l'intensité de la pesanteur.* Note (*) de M. **Pham-Van-Ngoc**, présentée par M. Jean Coulomb.

On présente ici deux exemples de prospection, l'un pétrolier, l'autre minier. Ils témoignent d'une grande efficacité de la nouvelle méthode par comparaison aux procédés classiques.

Dans une Note précédente ([1]) fut exposé le principe d'une nouvelle méthode de prospection gravimétrique proposée par L. Cagniard, méthode qui consiste à mesurer directement les dérivées secondes verticales, en disposant sur le terrain des groupements appropriés de stations, complètement indépendants les uns des autres.

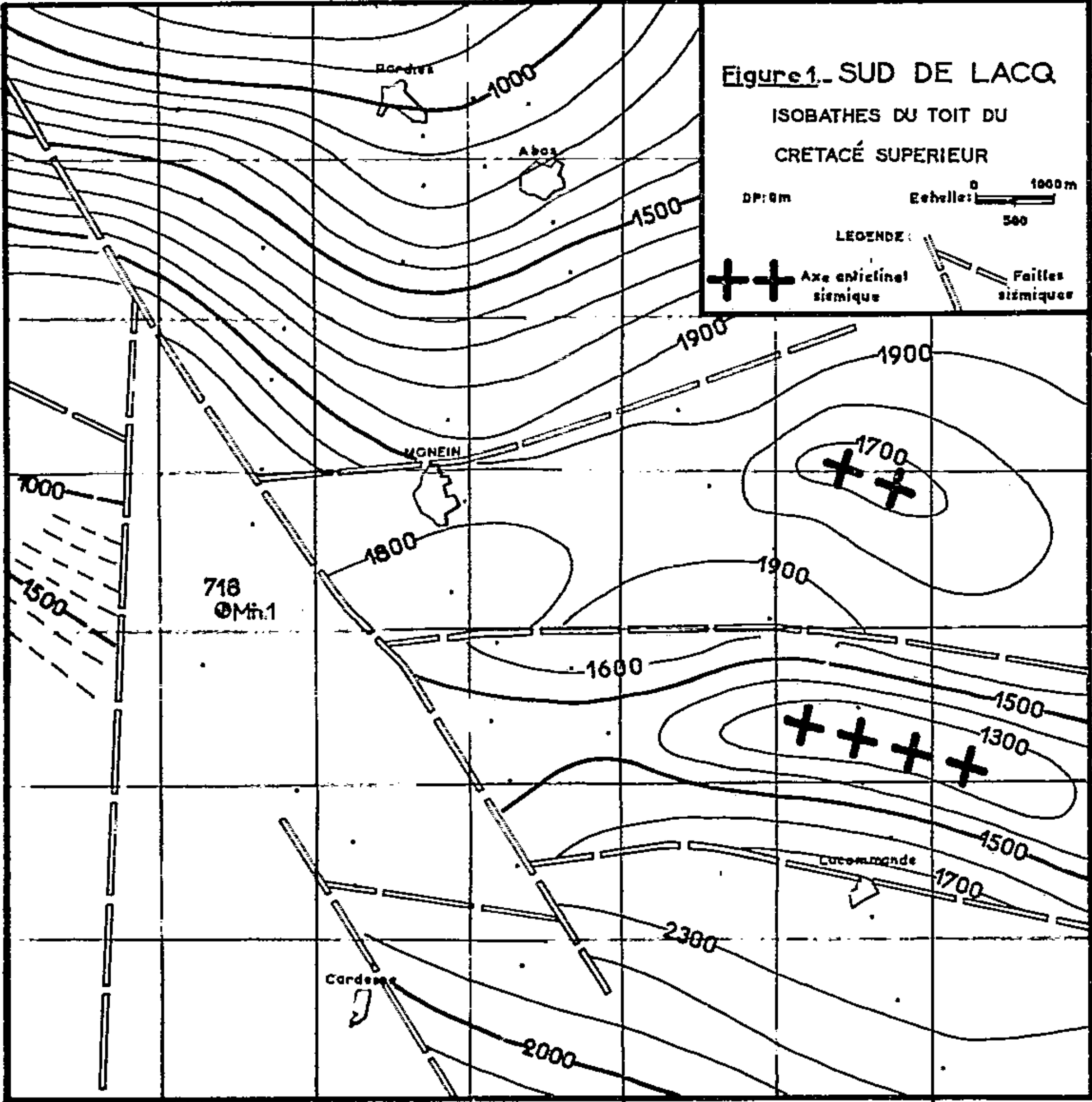
La méthode a été essayée sur des problèmes difficiles et variés. Deux exemples sont présentés ci-après, l'un pétrolier, l'autre minier, comportant des profondeurs d'investigation très dissemblables.

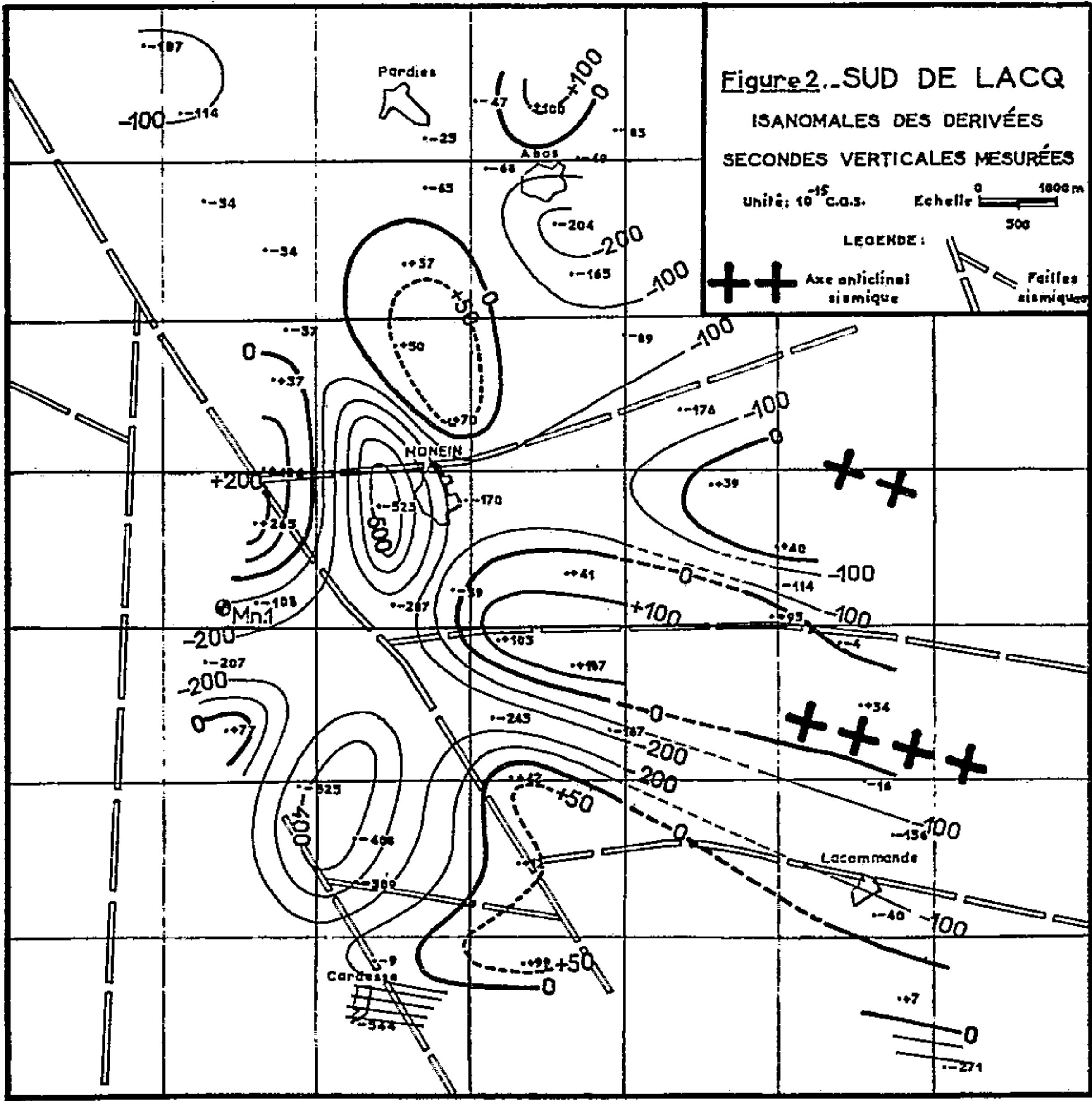
1. *Sud de Lacq.* — Au Sud de Lacq, non seulement la topographie est tourmentée, mais encore la structure du sous-sol apparaît comme particulièrement complexe. Il suffit, pour s'en rendre compte, d'examiner la carte d'isobathes du toit du Crétacé Supérieur considéré à la fois comme bon marqueur sismique et gravimétrique. La figure 1 est un extrait de la carte sismique dressée par la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, et se rapportant au périmètre où furent faites des mesures de dérivée seconde. L'interprétation sismique fut rendue difficile par l'existence d'un grand nombre de failles.

En dépit de toutes les complications topographiques et structurales qui sont un obstacle majeur pour la gravimétrie, pour la gravimétrie classique surtout, la carte des dérivées secondes mesurées fait apparaître une concordance d'ensemble des plus satisfaisantes avec les résultats sismiques (*fig.* 2). Entre la station centrale et chacune des trois stations marginales du groupement, la distance choisie était de 500 m.

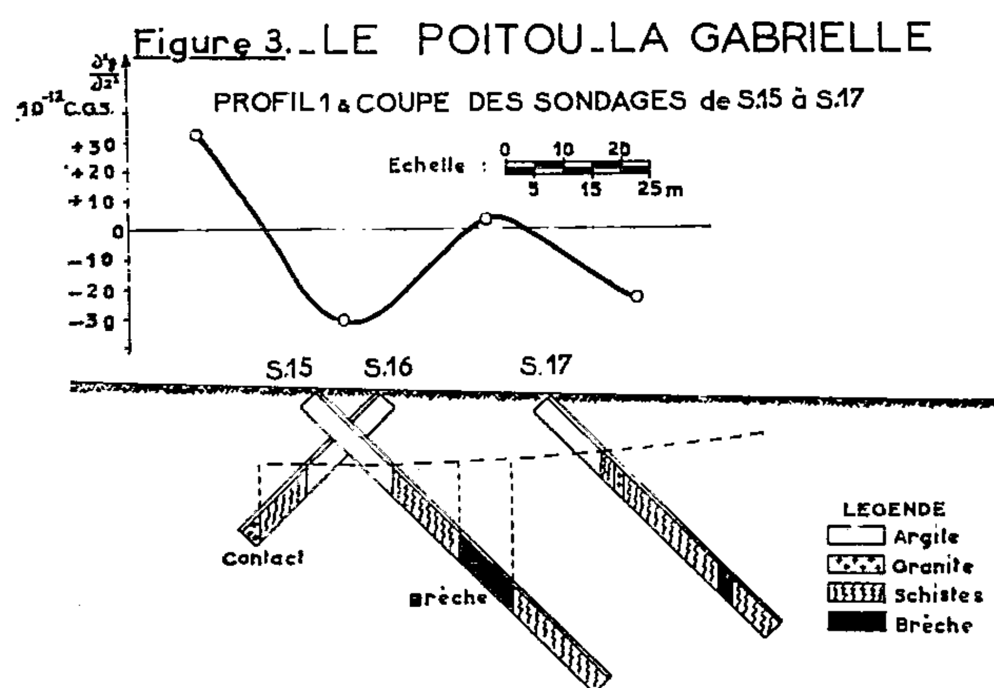
On remarquera en particulier le sondage Mn 1 (Monein), foré dans une zone où les isobathes sismiques n'avaient pas pu être prolongées. Il rencontra le toit du Crétacé supérieur à la cote — 718 m, alors que les cotes sismiques, immédiatement à l'Ouest comme à l'Est de Mn 1, sont de l'ordre de — 1500 à — 1800 m. En accord avec ce forage, les dérivées secondes font apparaître une zone étroite de valeurs positives, témoignant d'un relèvement brutal du toit des formations denses.

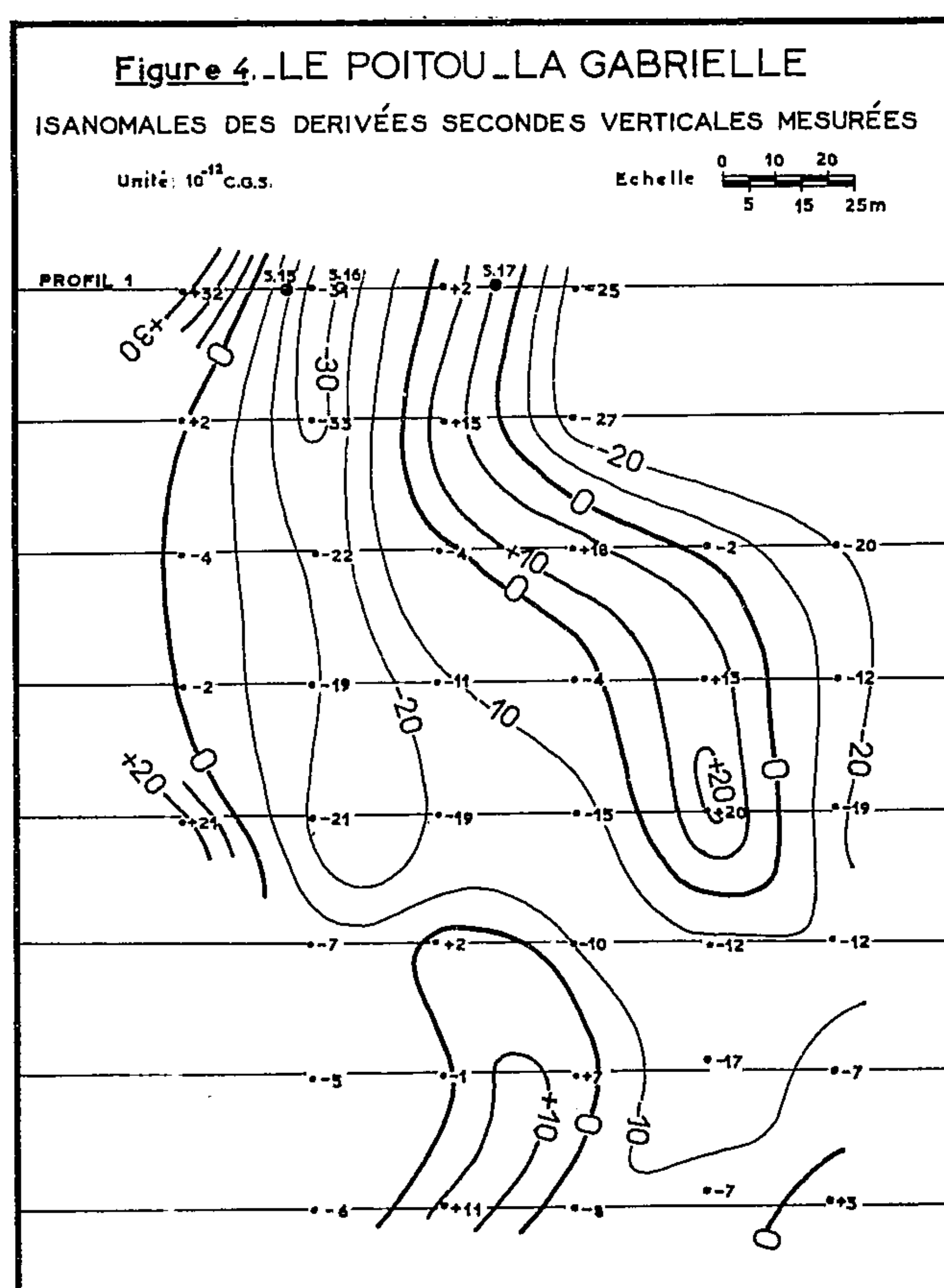
2. *Le Poitou-La Gabrielle* (*Vendée*). — Dans le secteur Poitou-Gabrielle de la Division minière de Vendée au Commissariat à l'Énergie Atomique, un profil de sondages avait mis en évidence un contact de granite et


Figure 1. SUD DE LACQ
ISOBATHES DU TOIT DU
CRETACÉ SUPERIEUR
DP: 0m
Echelle: 0 500 1000 m
LEGENDE:
Axe anticlinal sismique
Failles sismiques
Pardies
Abos
Monein
Lacommande
Cardesse
718
Mn.1
1000
1500
1900
1700
1800
1600
1300
2300
2000


Figure 2. SUD DE LACQ
ISANOMALES DES DERIVÉES
SECONDES VERTICALES MESURÉES
Unité: 10^{-15} C.G.S.
Echelle 0 500 1000 m
LEGENDE:
Axe anticlinal sismique
Failles sismiques
Pardies
Abos
Monein
Lacommande
Cardesse
Mn.1

schistes métamorphiques très altérés, avec une brèche silicifiée d'environ 8 m de puissance. Sur ce même profil fut exécuté un test de mesure de dérivées secondes (*fig.* 3). L'espacement entre station centrale et stations marginales fut choisi de 25 m. On remarquera la netteté avec laquelle se marque le contact granite dense et schistes légers, ainsi que la petite anomalie positive au-dessus de la brèche.





D'autres profils parallèles furent ensuite exécutés à côté du premier. Ils firent apparaître une continuité suffisante pour autoriser la construction d'une carte d'isanomales très significative (*fig.* 4). Malheureusement les travaux miniers s'étant interrompus dans ce secteur, il n'est pas possible, à ce jour, de faire état d'autres confirmations géologiques. Il convenait cependant de souligner la belle continuité des mesures d'extrême détail, obtenue dans un secteur particulièrement compliqué.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(¹) PHAM-VAN-NGOC, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1889.

(*Centre d'Études géophysiques, Garchy, Nièvre.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Influence des courants jets troposphériques sur la retombée stratosphérique des particules radioactives : Sur un mécanisme possible de transfert vertical des masses d'air stratosphériques.* Note (*) de M. **Georges Barbé**, présentée par M. André Danjon.

Il est admis que la radioactivité artificielle : essentiellement le strontium 90 et le césium 137 en provenance des expériences atomiques, telle que celle-ci est mesurée au sol proviendrait principalement des couches élevées de la stratosphère (1).

Par ailleurs, les mesures entreprises concernant les dimensions des particules radioactives d'origine stratosphérique ont mis en évidence des dimensions de l'ordre de 0,1 μ et même inférieures.

On aboutit ainsi à des vitesses de chute de ces particules dans la stratosphère sous l'effet de la gravité de l'ordre de quelques kilomètres par an.

Or, l'opinion actuelle concernant la durée de séjour des produits radioactifs dans la stratosphère est que cette durée serait :

— inférieure à une année en ce qui concerne les produits radioactifs injectés dans les régions polaires et à quelques années au plus pour les produits injectés dans les régions équatoriales.

En outre, d'après l'auteur déjà cité Lester Machta, il semble se confirmer que :

« Indépendamment de la latitude à laquelle s'effectue l'injection stratosphérique, la sortie aura lieu à partir des tropiques en direction du pôle. De plus, tout matériau aura tendance à quitter la stratosphère dans l'hémisphère où il a été injecté. Enfin, le matériau introduit dans la stratosphère aux latitudes tempérées ou polaires quittera la stratosphère plus tôt que les débris injectés dans les régions équatoriales. »

Il résulte de ces données expérimentales que deux problèmes pratiques se trouvent posés :

— mettre en évidence l'action dans la stratosphère moyenne et élevée d'un mécanisme de transfert vertical — vers le bas — des débris radioactifs stratosphériques;

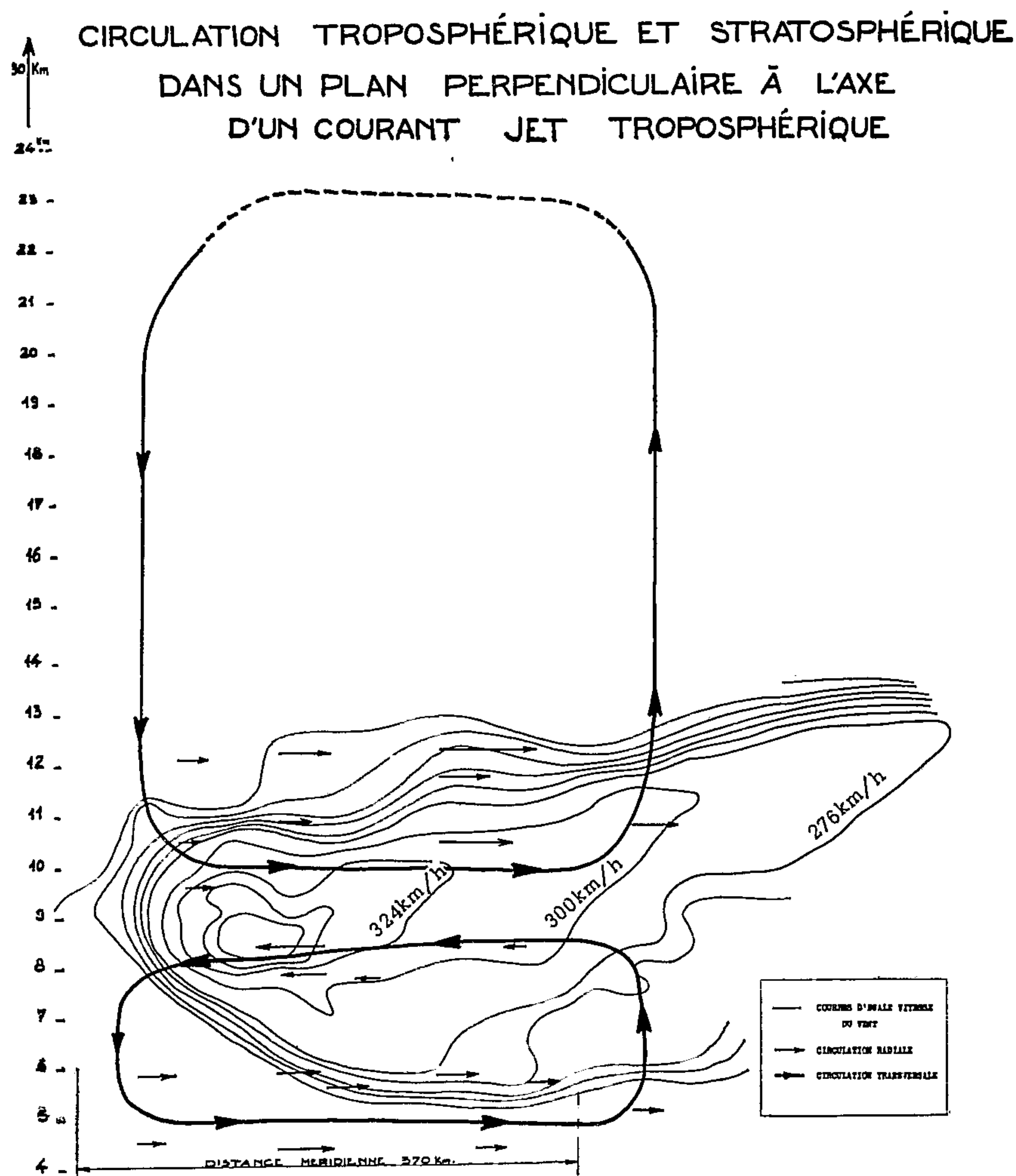
— rendre compte de l'insertion dans la troposphère, jusqu'au niveau de formation des nuages, de poussières radioactives ayant atteint la tropopause. Il est en effet reconnu que ce sont les précipitations et tout d'abord les gouttelettes nuageuses qui seraient le véhicule de la radioactivité troposphérique atteignant le sol.

Nous avons en vue dans ce qui va suivre de proposer une solution expérimentale au premier de ces deux problèmes.

Nous avons montré, par ailleurs (2), qu'il est possible de mettre en évidence — relativement à la température de l'air — l'existence, dans la stratosphère, jusqu'au niveau 30 km au moins, de surfaces de discontinuité

qui seraient des plans peu inclinés sur la verticale, contrairement aux surfaces de discontinuité troposphériques qui peuvent être représentées par des plans presque horizontaux.

Ces surfaces de discontinuité stratosphériques sont liées aux « courants jets » troposphériques : on peut les assimiler à des plans verticaux contenant l'axe du courant jet, c'est-à-dire la ligne de flux du vent maximal.



L'axe du courant jet est perpendiculaire au plan de la figure.
Les lignes continues en traits fins représentent les courbes d'égale vitesse du vent.
Les lignes continues en traits gras schématisent la circulation transversale de l'air dans le plan de la figure.
Les flèches mesurent la direction et la grandeur du vent radial : 1 cm = 15 km/h.

Leur existence nécessite, semble-t-il, une double circulation verticale de l'air dans la stratosphère : descendante du « côté froid » du courant jet et ascendante du « côté chaud » de celui-ci.

D'autre part, nous avons établi [3] moyennant certaines hypothèses, une coupe perpendiculaire à l'axe d'un courant jet mettant en évidence une circulation radiale de l'air.

La figure rassemble les résultats ci-dessus et peut s'interpréter de la façon suivante :

— L'ensemble de la circulation de l'air dans un plan perpendiculaire à l'axe d'un courant jet peut être assimilé à deux cellules, l'une troposphérique limitée supérieurement au voisinage du plan horizontal contenant l'axe du tube de jet; l'autre stratosphérique limitée inférieurement par ce même plan horizontal.

Chacune de ces cellules est parcourue par l'air dans le sens inverse des aiguilles d'une montre.

L'existence de la branche ascendante de la cellule troposphérique est, de plus, confirmée par la localisation privilégiée des « rues de nuages » au niveau des nuages moyens et au niveau des nuages élevés du « côté chaud » du tube de jet ([4]).

Le courant jet subtropical qui s'étend sur le continent africain sensiblement entre le 15e et le 40e degré de latitude Nord : ceci résulte en particulier de mesures que nous avons nous-même effectuées en trois points situés au voisinage du méridien de Paris et respectivement aux latitudes 32°, 27° et 20° Nord suffit donc à justifier l'existence au voisinage du 40e degré de latitude Nord du maximum de radioactivité artificielle mesuré au sol durant ces dernières années.

Quant au courant jet polaire la grande variabilité de son orientation et de sa position en latitude ne permettrait — si les mesures de radioactivité au sol étaient suffisamment précises — que de justifier un minimum relatif de la radioactivité artificielle au sol entre la latitude 40°N et 50°N (très approximativement) et une augmentation de la radioactivité au Nord de cette dernière latitude.

(*) Séance du 24 mai 1961.
([1]) Lester Machta, *Bulletin de l'O. M. M.*, 9, n° 2, avril 1960.
([2]) G. D. Barbé, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3473.
([3]) G. D. Barbé, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 230.
([4]) G. D. Barbé, *La Météorologie*, n° 44, octobre-décembre 1956.

(*Établissement d'Études et de Recherches de la Météorologie nationale, Observatoire de Magny-les-Hameaux.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Existence d'une faune malacologique dans le Grès keupérien de Lorraine.* Note (*) de M. **Raymond Laugier**, transmise par M. Marcel Roubault.

L'auteur annonce la découverte de fossiles marins dans une formation considérée jusqu'ici d'origine laguno-continentale.

Il est admis que le grès à roseaux du Keuper moyen de l'Est de la France est l'équivalent du Schilfsandstein de la Souabe. Plusieurs espèces d'*Equisetites* sont communes aux gisements situés de part et d'autre du massif Vosges-Forêt Noire, mais ce ne sont là que des indices d'ordre paléoécologique, les Équisetinées étant des plantes silicicoles.

L'extension verticale du grès à roseaux est irrégulière en Lorraine où de larges variations de puissance ont été constatées dans le synclinal de Luxembourg le long de l'anticlinal sarro-lorrain et dans la région de Charmes.

L'extension latérale est discontinue et les termes de passage sont mal connus par suite du manque d'affleurement. D'une façon générale les grès passent à des marnes; il est important de noter que la persistance de la muscovite permet seule, de synchroniser les faciès.

La faune du grès à roseaux est très pauvre, un siècle de travaux ont rassemblé :

— des os craniens de Labyrinthodonte (Lebrun, 1858); [1]

— *Posidonia minuta* (Braconnier, 1879); [2]

— *Estheria minuta* (Bleicher, 1887); [1]

— ossements de *Metiopias sp.* (Corroy, 1928). [3]

Des travaux de carottage effectués à Ceintrey (Meurthe-et-Moselle) le long du C. D. 92 ont traversé :

0,00 à 8,40 m : alluvions du Madon (riv.);
8,40 à 9,50 m : dolomie de E. de Beaumont;
9,50 à 11,80 m : calcaire dolomitique carié, terme de passage entre les couches sus et sous-jacentes;
11,80 à 12,30 m : marnes bariolées;
12,30 à 15,00 m : marnes rouges micacées fossilifères.

Les marnes micacées rouges rencontrées à la base du sondage sont très finement sableuses, criblées de débris de végétaux et appartiennent à la formation du grès à roseaux. Nous y avons identifié une faune comprenant :

1° des rayons de nageoire et des écailles de poissons;

2° un gastropode de très petite taille; la photographie aux rayons infrarouges fait apparaître les contours réels plus importants de la coquille;

3° des coquilles de lamellibranches appartenant à la famille des Nuculidés.

Le genre *Nucula* est représenté par deux espèces :

l'une à test lisse;

l'autre à test pourvu d'ornementations concentriques.

L'état de la charnière de ces fossiles ne permet pas d'avancer une détermination spécifique plus précise.

Dans l'aire de sédimentation du seuil morvano-vosgien, le grès à roseaux glauconieux affleure à Hortes, Rougeux, Charmoy, Montesson, Vitrey et Bourbonne-les-Bains. Il y présente les signes d'un milieu sédimentaire ouvert aux influences d'un épisode transgressif marin, mais aucune faune n'y a jamais été recueillie. Le grès glauconieux n'est pas connu au Nord d'une ligne Lamarche - Fontaine-les-Luxeuil.

On notera la portée paléogéographique de nos observations. La probabilité d'une transgression marine au Keuper moyen a été évoquée par J. Ricour dans sa thèse (5). Non seulement nous partageons les vues de cet auteur, mais nous apportons la preuve de ce qui était avancé comme une hypothèse de travail.

Rappelons qu'en Allemagne, des couches marines du Schilfsandstein ont pu être synchronisées avec leur homologue de faciès alpin. Il n'est pas interdit de penser que d'autres pulsations transgressives marines se soient avancées depuis le domaine alpin jusqu'en Lorraine centrale en franchissant le seuil morvano-vosgien qui était nettement subsident au Keuper inférieur et moyen.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) G. Bleicher, Note sur la géologie de la Lorraine, *Bull. Soc. géol. Fr.* IIIe *série* 115, p. 665-666, 1886-1887.

(2) A. Braconnier, *Description des terrains qui constituent le sous-sol du département de Meurthe-et-Moselle*, Publication de la Préfecture de Meurthe-et-Moselle sous les auspices du Conseil Général, Nancy, 1879.

(3) G. Corroy, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1636; *Ann. Paléontologie*, 17, 1928.

(4) F. Lebrun, *Description des échantillons recueillis à Essey-la-Côte*, *Bull. Soc. Sc. Nancy*, 1858.

(5) J. Ricour, *Le Trias Français* (*Thèse*, 1960), *Bull. Serv. Carte géol. Fr.* (sous presse).

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Sur la présence de coccolithophorides dans des terrains primaires.* Note (*) de Mlle **DENISE NOËL**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La présence de Coccolithophoridés dans des terrains primaires est signalée pour la première fois de façon indiscutable. Conséquences paléontologiques et stratigraphiques.

Nos connaissances sur les Coccolithophoridés fossiles sont encore très fragmentaires. D'assez nombreux travaux ont décrit les diverses plaquettes calcaires qui constituent le revêtement de ces Flagellés unicellulaires, trouvées souvent en grande abondance dans des sédiments tertiaires. Les matériaux de l'ère secondaire ont été beaucoup moins exploités : c'est du Lias que datent cependant les plus anciens coccolithes décrits jusqu'à ce jour [G. Deflandre ([1]), D. Noël ([6])]. En ce qui concerne les temps primaires, un seul auteur G. W. Gumbel ([2]) dès 1870 avait signalé des coccolithes dans des sédiments paléozoïques (Dévonien de Regnitzsolau, Cambrien de Potsdam, etc.). Ces découvertes sont discutées. G. W. Gumbel ne donnait aucune description des formes rencontrées, il se bornait à signaler la présence de coccolithes, souvent corrodés, en partie détruits et apparaissant alors comme des anneaux simples.

Mes recherches ont porté sur un certain nombre d'échantillons de différents niveaux du Primaire et de provenance variée : calcaires marneux du Dévonien de Tebarafine (Tafilalet, Maroc) ([7]); flysch du Viséen supérieur de Ben-Zireg (région de Colomb-Béchar, Algérie) ([8]); marnes du Pensylvanien : « Marmaton group », série de Des Moines, 15 km à l'Est de Tulsa (Oklahoma, U. S.A.) ([9]); calcaires marneux du Permien du Sud tunisien ([10]).

Les marnes et les calcaires marneux ont été traités suivant les méthodes habituelles de lavage et d'élutriation. Les échantillons de flysch ont tout d'abord été examinés en lames minces qui ont révélé la présence de coccolithes bien conservés et nettement discernables; ensuite la poudre obtenue par le broyage de ces roches a été élutriée.

Une étude détaillée de toutes les formes rencontrées dans les différents échantillons mentionnés plus haut sera publiée ultérieurement, notamment celles du flysch viséen qui sont un peu particulières. Je ne donnerai ici que quelques figures de coccolithes pouvant se rapporter à des genres ou manipules connus et qui me permettront de faire quelques remarques.

Tout d'abord, le fait même qu'il existe, de façon certaine, des Coccolithophoridés dans des sédiments d'âge primaire est intéressant. Il démontre la grande ancienneté du groupe dont les représentants sont ainsi connus de l'ère primaire à l'époque actuelle. On peut penser que les hiatus qu'on rencontre encore dans leur répartition stratigraphique ne sont vraisemblablement dus qu'à l'état fragmentaire de nos recherches. Il est probable

que ces Flagellés ont peuplé, avec une densité variable suivant les époques, les mers de toutes les périodes géologiques du Dévonien à nos jours. Il n'est évidemment pas exclu que des recherches sur des sédiments antédévoniens ne permettent d'élargir encore cette répartition et de confirmer ainsi les premières découvertes de G. W. Gumbel.

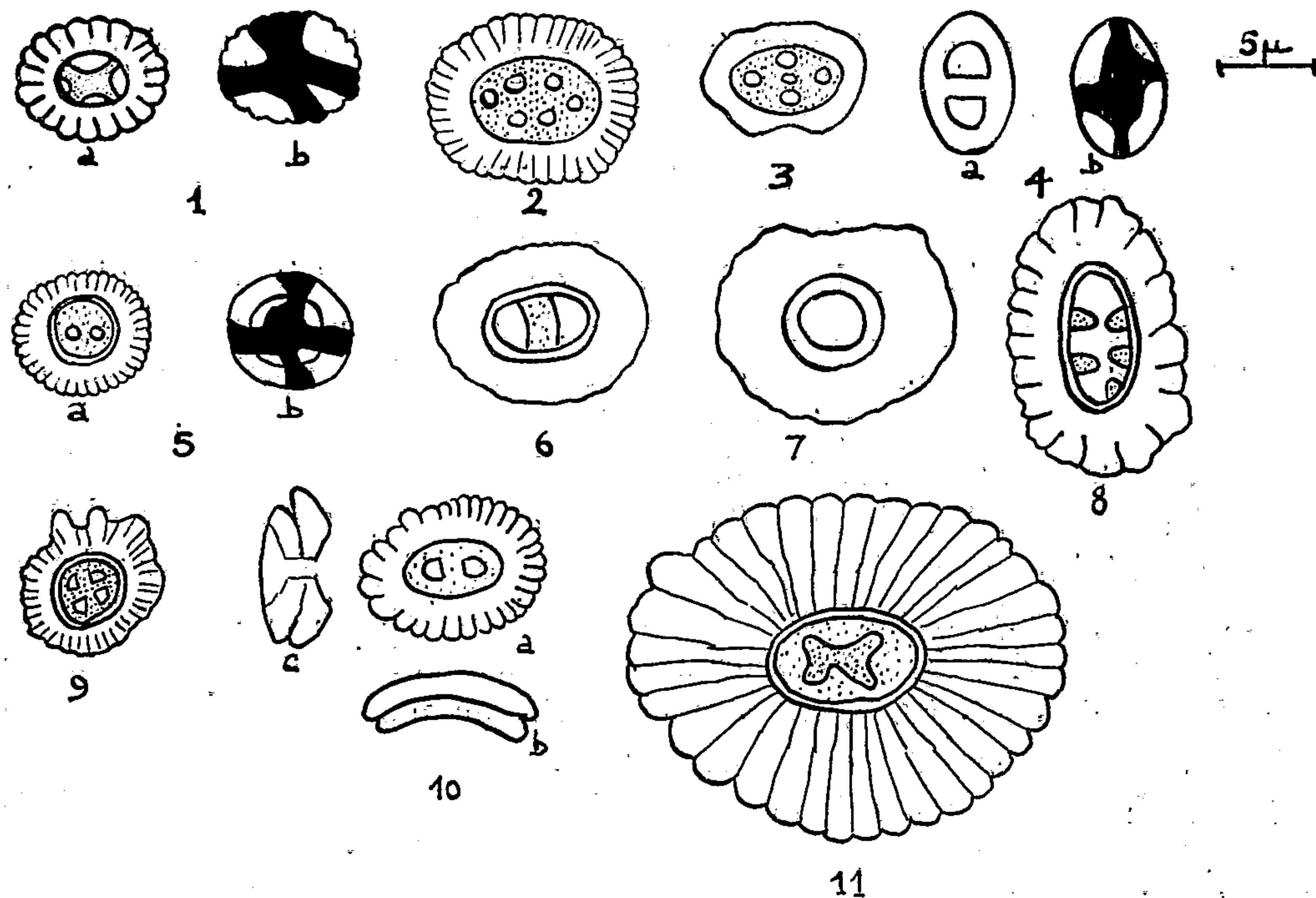


Fig. 1. — *Discolithus decussatus* (syn. *D. cruciatus*) Noël 1958 : *a*. en lumière naturelle; *b*. en lumière polarisée. Fig. 2. — *Discolithus pertusus* n. cent. Fig. 3. — *Discolithus pertusus* (?), un peu différent du précédent. Fig. 4. — *Discolithus* cf. *ponticulus* Deflandre 1954. Fig. 5. — *Cyclococcolithus pelagicus* (Wall.) Kamptner 1954. Fig. 6 et 7. — *Tremalithus* sp. Fig. 8. — *Tremalithus dentatus* n. cent. Fig. 9. — *Cyclococcolithus quadriperforatus* n. cent. Fig. 10. — *Coccolithus pelagicus* (Wallich); *b* et *c*, vu de profil. Fig. 11. — *Tremalithus foliatus* n. cent. Toutes ces formes ont été observées dans les marnes pensylvaniennes de Tulsa.

Du point de vue morphologique, j'ai retrouvé dans mes échantillons, des coccolithes comparables à ceux actuellement connus (discolithes, trémalithes), avec une prédominance très nette des discolithes. Ces discolithes sont généralement elliptiques, de taille relativement petite (6 à 10 μ suivant le grand axe). La présence de ces formes elliptiques prédominantes réfute certaines hypothèses de E. Kamptner (3), (4), (5) quant aux tendances évolutives du groupe des Coccolithophoridés. En effet, d'après cet auteur, le contour circulaire des éléments de la coque représente une caractéristique primitive; il pense que les coccolithes circulaires sont géologiquement plus anciens que les coccolithes elliptiques. En fait, dans les sédiments étudiés, les formes circulaires sont plutôt rares.

Le plancher des discolithes observés présente des types d'ornementation

variés [perforations en croix (*fig.* 1), fond criblé (*fig.* 2)], qui sont connus sur des coccolithes plus récents. Il semble donc que dès l'ère primaire, le groupe des Coccolithophoridés soit déjà hautement différencié.

J'ai également trouvé des plaquettes calcaires, de contour hexagonal, qui ne sont pas sans rappeler l'allure générale des stéphanolithes. Il y a peut-être là les formes de passage entre les discolithes et les stéphanolithes. Des recherches ultérieures seront faites sur ces plaquettes.

Il faut aussi signaler l'existence de trémalithes dans ces échantillons primaires (surtout dans ceux du Pensylvanien). Ils sont de taille bien supérieure à celle des discolithes (17 à 20 μ), présentent un contour quelquefois circulaire, plus souvent elliptique. Ils sont généralement massifs, avec une zone marginale bien développée, découpée en éléments distincts par des incisions profondes. Certains trémalithes du Pensylvanien montrent de véritables tranches marginales séparées les unes des autres. Quelquefois même il ne reste plus du coccolithe qu'une « trame » qui réagit encore en lumière polarisée en donnant les figures habituelles, mais est indéterminable en lumière naturelle. Ce sont là sans doute des phénomènes de corrosion qui aboutissent à la destruction complète du coccolithe. On peut penser que les eaux du Primaire présentaient des caractéristiques physico-chimiques différentes de celles actuellement connues, entraînant ainsi une dissolution plus facile des tests. Ceci expliquerait la rareté du plancton calcaire peu développé au Primaire (c'est le cas en particulier des Foraminifères qui ne foisonnent qu'à partir du Carbonifère supérieur).

L'examen des trémalithes de profil (*fig.* 10 *b*, *c*) montre que les plaquettes supérieure et inférieure constituant le coccolithe sont unies entre elles par un tube extrêmement court, ce qui donne à l'ensemble du coccolithe un profil très ramassé. On peut voir là une confirmation de l'hypothèse de E. Kamptner qui considère « l'augmentation de la hauteur relative du coccolithe » comme une tendance évolutive.

Enfin, la présence de Coccolithophoridés dans des sédiments de faciès flysch est également intéressante. Elle démontre une fois encore la grande variété de la distribution de ces Flagellés dans les milieux marins.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) G. DEFLANDRE, *Classe des Coccolithophoridés, in* P. GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, I, fasc. 1, Paris, Masson et Cie, 1952, p. 99-130, 150 figures.

(2) G. W. GUMBEL, *Neues Jb. Min. Geol. Paleont.*, Stuttgart, 1870, p. 753-765.

(3) E. KAMPTNER, *Verh. Kon. Akad. Wet. Afd. Natuurkde*, 2 R, 50, n° 2, 1955, Amsterdam, p. 1-105, 9 planches.

(4) E. KAMPTNER, *Osterr. botan. Zschr.*, 103, n° 1, 1956, p. 142-163.

(5) E. KAMPTNER, *Arch. Protistenkde*, 103, n°s 1-2, 1958, p. 54-116.

(6) D. NOËL, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, nouv. sér., bull. n° 8, 1956, p. 303-345.

(7) Échantillons C. F. P. A.

(8) Échantillons S.N.R.E.P. Al. transmis par M. J. Emberger.

(9) Échantillons récoltés par M. le Professeur R. Laffitte.

(10) Échantillons récoltés par M. G. Busson.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Alger.*)

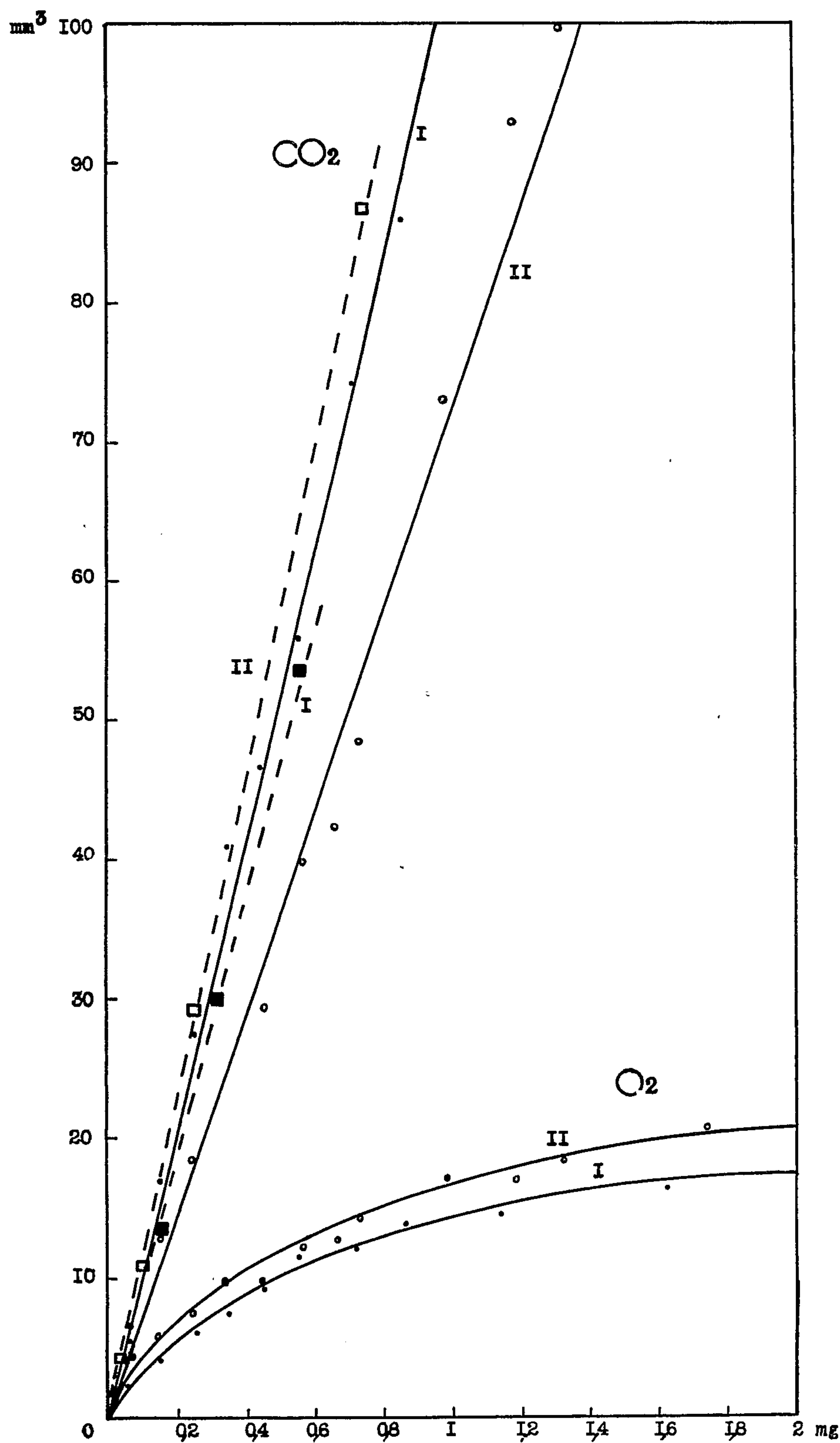
MYCOLOGIE. — *Sur l'aptitude fermentaire de deux Hyménomycètes*, Phlebia radiata *Fr. et* Corticium ochraceofulvum (*Bourd. et Galz.*). Note de M. **Maurice Gabriel**, présentée par M. Roger Heim.

Ces deux Basidiomycètes se développent même en présence d'une atmosphère d'azote, ils dégagent alors d'importantes quantités de gaz carbonique. Ils en dégagent presque autant en milieu liquide en présence d'air; le rapport CO_2/O_2 est dans ce cas toujours très supérieur à 1.

Phlebia radiata et *Corticium ochraceofulvum* s'étant révélés capables de croître sur le milieu synthétique de Wickerham même en l'absence presque totale d'oxygène libre (atmosphère d'azote commercial à 0,3 % d'oxygène), nous avons choisi ces deux espèces pour étudier de façon précise les échanges gazeux du mycélium en fonction du poids, en aérobiose et en anaérobiose, à l'aide de l'appareil de Warburg.

Même en présence d'air, un mycélium submergé est soumis à une anaérobiose relative qui s'accroît avec sa profondeur d'immersion et son développement. Cette anaérobiose conditionne les échanges gazeux. Il est donc nécessaire, pour effectuer des mesures comparables, de préparer les mycéliums dans des conditions de culture bien définies, identiques, avec une profondeur d'immersion constante. Il est indispensable, en outre, d'utiliser des mycéliums entiers, suffisamment cohérents pour ne pas être lésés par le transfert dans les fioles de Warburg. Les cultures sont faites en Erlenmeyers de 100 ml ne contenant que 15 ml de milieu nutritif (soit une profondeur de 0,5 cm) et soumis à une agitation horizontale; un ou plusieurs ensemencements sont effectués par flacon à partir de fragments d'une culture initiale submergée; l'anaérobiose est réalisée par une circulation continue d'azote commercial. Les mycéliums ont l'aspect de boules ou grains ovoïdes creux, plus ou moins lâches selon la vitesse de pousse, mais peuvent toujours être manipulés aisément. Les mesures avec l'appareil de Warburg (SL 65) sont effectuées à 25°; l'agitation a été fixée après essais à 110 battements/mn avec un arc de 2 cm; l'atmosphère azotée dans les fioles est obtenue par la circulation du courant d'azote à une pression de 10 à 20 cm d'eau par fiole pendant 30 mn. Les mycéliums lavés et séchés sont pesés soit sur une balance de torsion pour les poids ne dépassant pas 1 mg (précision : 0,002 mg), soit sur une balance « Mettler semi-micro » au-dessus de 1 mg.

Les courbes obtenues, pour le *Phlebia radiata* (I) comme pour le *Corticium ochraceofulvum* (II) montrent que en atmosphère azotée (trait interrompu) le dégagement de CO_2 croît proportionnellement au poids; en atmosphère aérée (trait continu) le rejet de CO_2 est également proportionnel au poids et à peine plus faible; par contre, il n'existe pas une relation linéaire entre


mm³
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2 mg
CO2
O2
I
II
II
I
II
I

la quantité d'oxygène absorbée et la masse des mycéliums, même pour des poids inférieurs à 0,1 mg. Une agitation plus forte ne change en rien les résultats. La relation se rapproche de celle donnant la surface d'une sphère en fonction de son volume, comme si la partie périphérique du mycélium respirait seule. Il est probable qu'en raison de la texture feutrée du mycélium et de la faible solubilité de l'oxygène, les hyphes situées à quelque distance de la surface se trouvent en anaérobiose relative et réalisent alors la fermentation, ce qui explique que le rejet de CO_2 croisse proportionnellement au poids.

Rappelons en terminant que J. Boidin [1] a montré récemment que le *Corticium ochraceofulvum* et le *Phlebia radiata* ont des comportements nucléaires aberrants et similaires et font partie d'un même groupe naturel. Nos recherches prouvent que certains critères d'ordre physiologique peuvent également être invoqués à l'appui de ce rapprochement.

(1) *Revue de Mycologie*, Mémoire hors série, nº 6, 1958, p. 330.

(*Laboratoire de Microbiologie et Mycologie,*
Faculté des Sciences, Lyon.)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'évolution de la structure anatomique de la racine de Betterave sucrière au cours de la « montaison »*. Note (*) de Mlle COLETTE PAUPARDIN, présentée par M. Roger Gautheret.

La « montaison » est caractérisée, dans la racine de Betterave sucrière, par la néoformation de faisceaux cribro-vasculaires au sein des faisceaux préexistants, suivie d'une lignification importante due à la formation de fibres. Ce phénomène constant au cours de la montaison, c'est-à-dire pendant la seconde année, se présente de manière sporadique au cours de la première année de végétation.

La racine de Betterave, décrite par Van Tieghem ([5]) puis par Artschwager ([1]), est formée d'une région centrale faite de tissus primaires et secondaires et d'une série d'anneaux concentriques de tissus tertiaires résultant du fonctionnement de cambiums multiples. Ces anneaux concentriques, constitués de faisceaux cribro-vasculaires, sont séparés par un parenchyme tangentiel. Les faisceaux cribro-vasculaires d'un même anneau sont séparés en outre par un parenchyme radial. L'évolution de cette structure a été étudiée au cours de la montaison.

Nous avons pratiqué des coupes transversales dans une région située immédiatement sous le collet et examiné le troisième anneau vasculaire à partir du centre, afin d'obtenir des résultats toujours comparables.

Dans les racines de première année, chaque faisceau cribro-vasculaire est constitué d'un segment de cambium, produisant, vers l'extérieur, du phloème et, vers l'intérieur, du xylème constitué de vaisseaux noyés dans un parenchyme (*fig.* 1). Très rarement, le xylème renferme aussi des fibres (*fig.* 2). Cette particularité a déjà été constatée par Artschwager ([2]) puis par Rietberg ([4]) et Martens ([3]). Elle constitue le phénomène de « fibrosité » qui rend malaisée la préparation des cossettes.

Des petites betteraves appelées planchons conservées en silos pendant l'hiver ont été replantées au mois d'avril ([6]). Jusqu'au mois de juin la structure est identique à celle des betteraves de première année. Il apparaît ensuite une hampe florale; en même temps, la racine s'épaissit et il se forme des faisceaux surnuméraires (*fig.* 3) au sein des faisceaux préexistants et sur le bord de ceux-ci. Ces faisceaux surnuméraires d'abord réduits à leur phloème, produisent ensuite des vaisseaux puis, des îlots fibreux se différencient au sein du xylème. A la fin de juillet la fibrosité est étendue à tout le xylème et souvent le parenchyme radial lui-même est lignifié (*fig.* 4). Nous estimons que la néoformation de faisceaux cribro-vasculaires et le processus de lignification intense qui l'accompagne sont dus à des phénomènes d'induction histogénétique provoqués par la hampe florale en cours de croissance. Cette interprétation semble confirmée par le fait que la partie distale de la racine peut ne pas encore renfermer de fibres alors que la partie proximale montre un aspect déjà nettement fibreux.

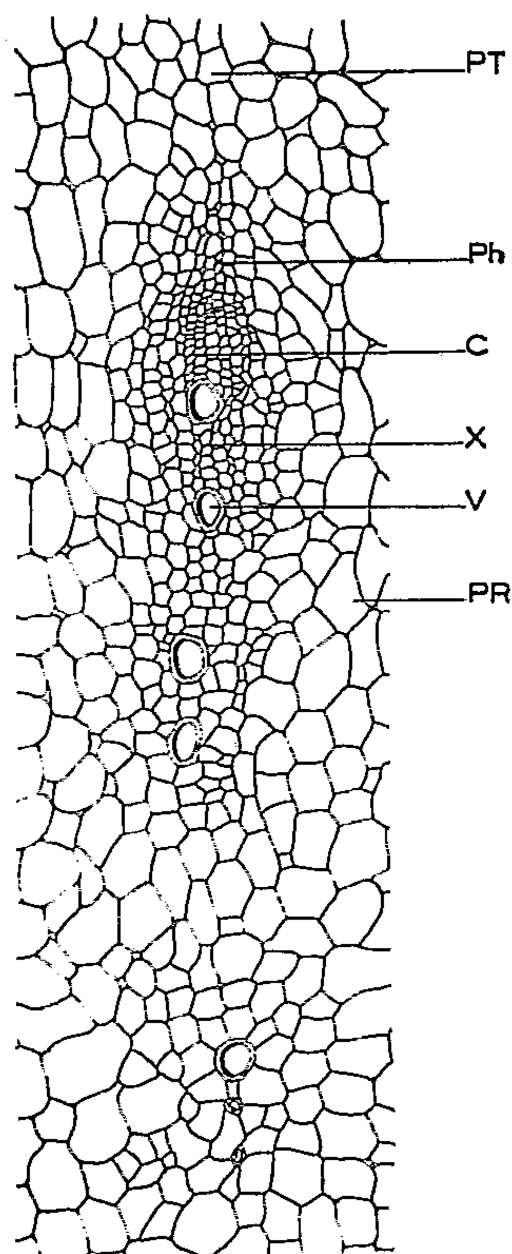


Fig. 1.

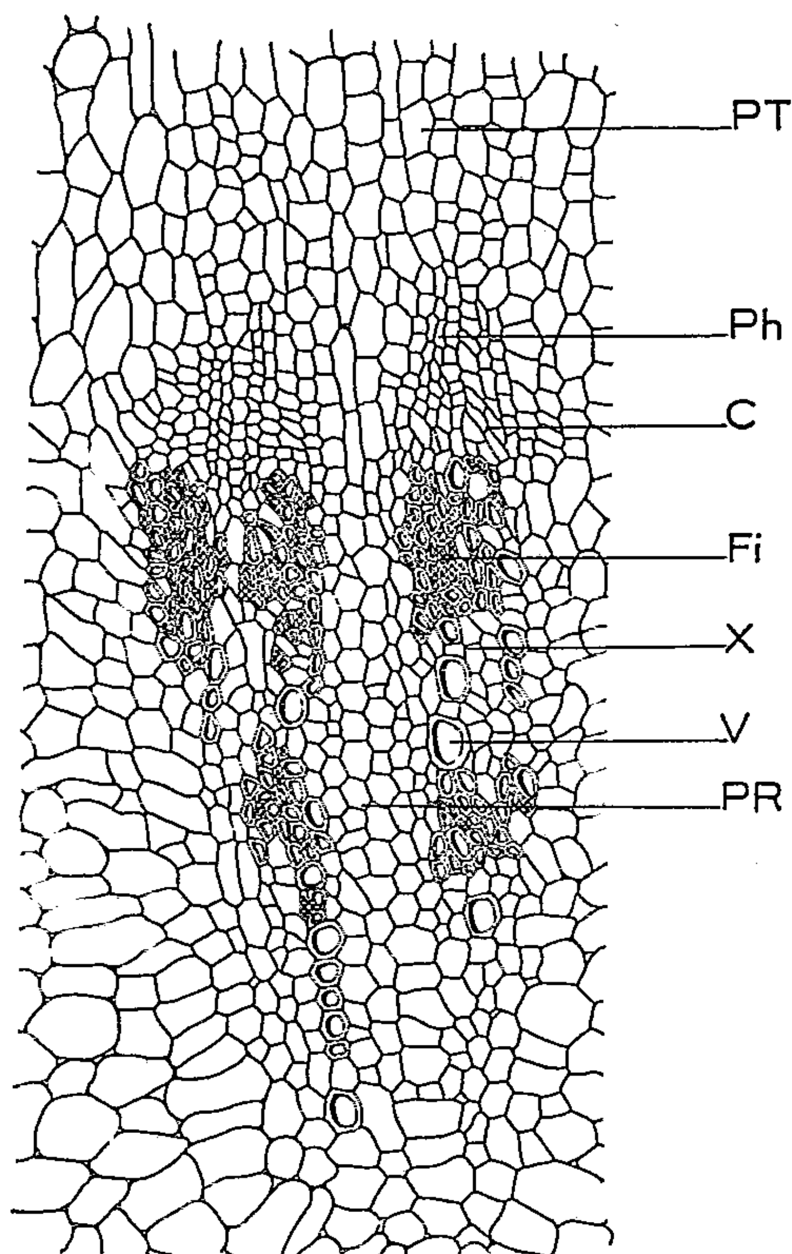


Fig. 2.

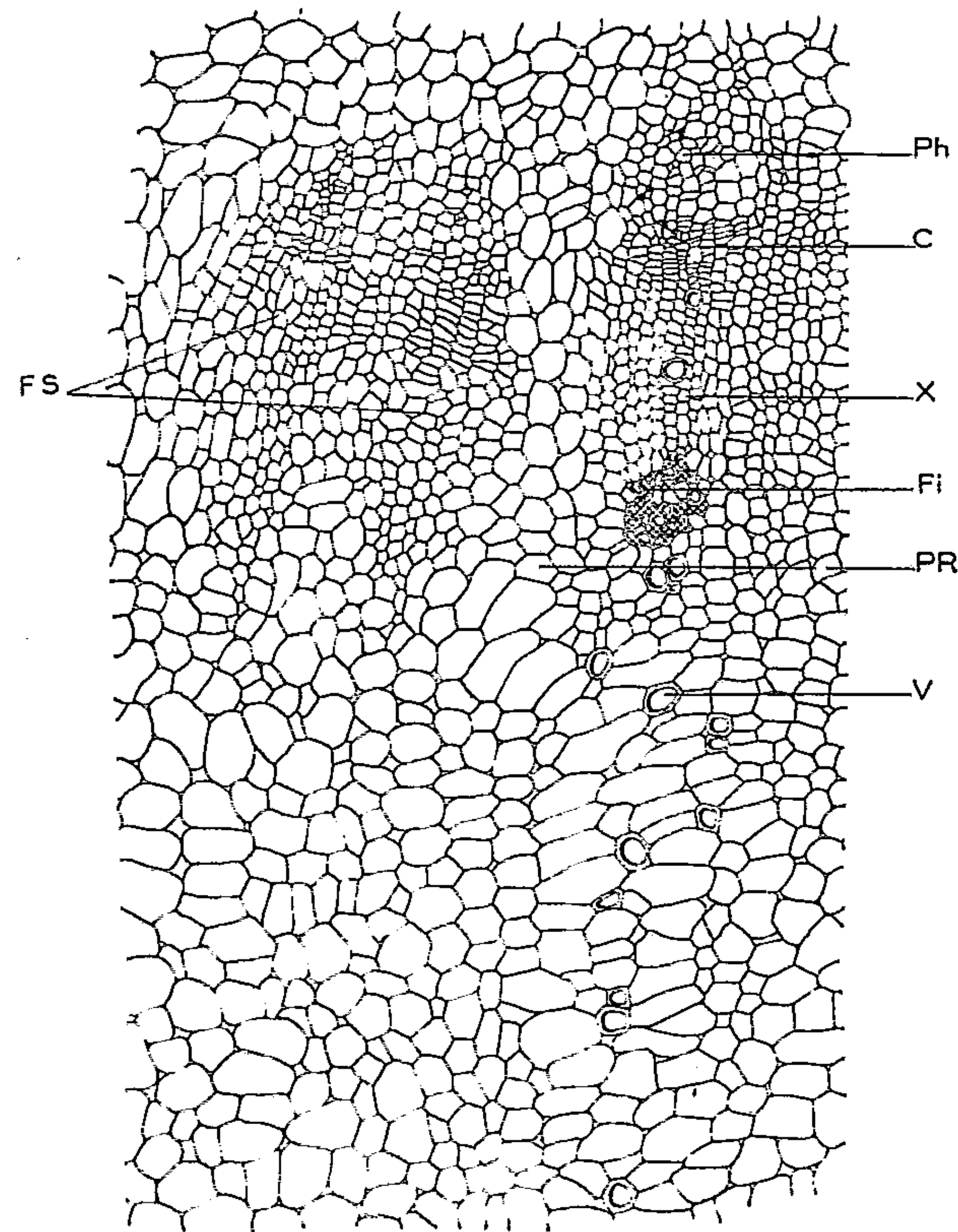


Fig. 3.

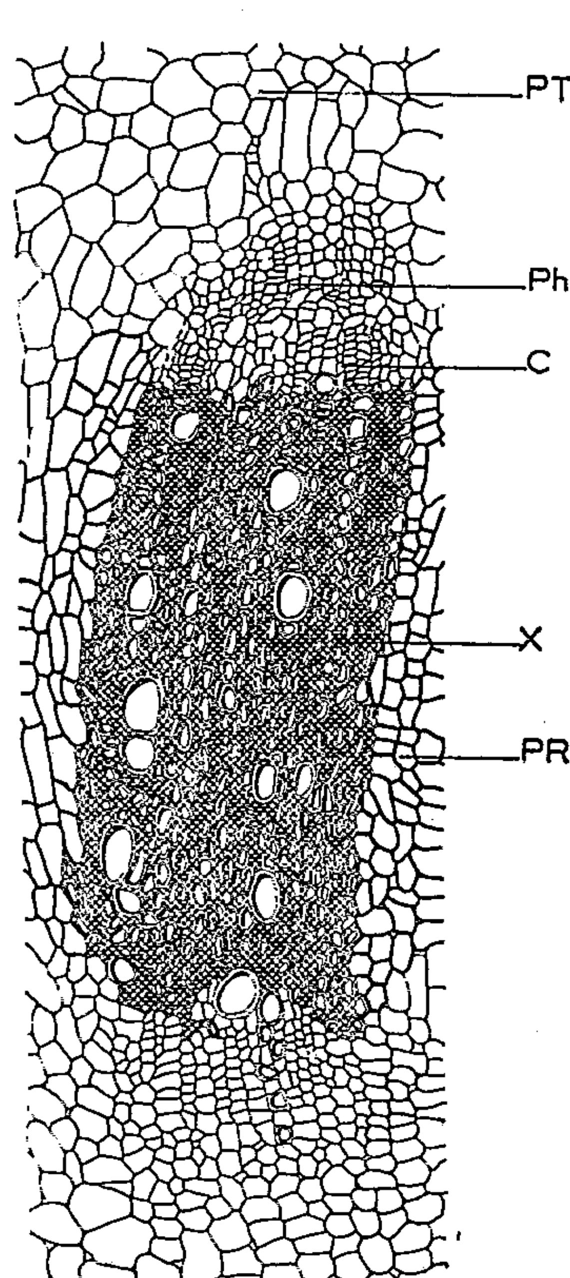


Fig. 4.

Fig. 1. — Faisceau cribro-vasculaire d'une racine « non fibreuse » de première année. PT, parenchyme tangentiel; Ph, phloème; C, cambium; X, xylème; V, vaisseaux; PR, parenchyme radial.

Fig. 2. — Faisceau cribro-vasculaire d'une racine « fibreuse » de première année. PT, parenchyme tangentiel; Ph, phloème; C, cambium; Fi, fibres; X, xylème; V, vaisseaux; PR, parenchyme radial.

Fig. 3. — Faisceau cribro-vasculaire d'une racine de deuxième année prélevée au mois de juin. Ph, phloème; C, cambium; X, xylème; Fi, fibres; PR, parenchyme radial; V, vaisseaux; FS, faisceaux surnuméraires.

Fig. 4. — Faisceau cribro-vasculaire d'une betterave montée. PT, parenchyme tangentiel; Ph, phloème; C, cambium; X, xylème; PR, parenchyme radial.

Afin de comparer la composition chimique des fibres de première année et de celles de seconde année, nous avons réalisé quelques réactions colorées classiques. Dans tous les échantillons étudiés les vaisseaux ont donné une réaction positive aux colorations suivantes : vert d'iode, réaction de Cross et Bevan, phloroglucine, indol, réaction de Maüle, réaction de Combes. L'orcine et la résorcine n'ont donné qu'une coloration très faible. Les fibres et le parenchyme lignifié présentaient, comme les vaisseaux, une réaction positive au vert d'iode et au réactif de Cross et Bevan. La réaction de Maüle était beaucoup plus intense que pour les vaisseaux, mais, par contre, la réaction de Combes était moins marquée. Enfin, la phloroglucine, l'indol, l'orcine et la résorcine ont fourni des résultats négatifs.

On voit donc que la lignine des vaisseaux est différente de celle des fibres. Par contre, nous n'avons pas constaté de différence entre la lignine des fibres de première et de seconde année. Tout se passe comme si la fibrosité observée sporadiquement en première année était liée à un début de montaison. Nous avons étudié pour finir le mode de différenciation des fibres. Les résultats de cette étude seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) E. Artschwager, *J. Agric. Res.*, 33, 1926, p. 143-176.

(2) E. Artschwager, *J. Agric. Res.*, 40, 1930, p. 867-915.

(3) M. Martens, *Inst. Intern. Rech. Betteravières, XXIIe Congrès d'Hiver*, Bruxelles, 1959.

(4) H. Rietberg, *Inst. Intern. Rech. Betteravières, XXe Congrès d'Hiver*, Bruxelles, 1957.

(5) Ph. Van Tieghem, *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 5e série, 13, 1870-1871, p. 1-134.

(6) Les planchons ont été fournis par M. Michel Desprez. M. Longchamp a assuré leur culture à l'Institut National de la Recherche Agronomique.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'oxydation enzymatique de l'acide β-indolylacétique. Les produits formés.* Note de M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Raoul Combes.

L'utilisation d'acide β-indolylacétique marqué par du radiocarbone dans le noyau en position α du cycle [1] nous a permis, en utilisant des techniques radiochromatographiques [2], de préciser la nature de quelques produits résultant de la dégradation, par voie enzymatique, de l'acide β-indolylacétique (ABIA).

Nous rappellerons brièvement notre technique :

Un extrait enzymatique, préparé à partir de pointes de racines du *Lens* préalablement lyophilisées, est ajouté à de l'ABIA dans les proportions suivantes : 8 ml d'extrait, 24 ml de solution tampon (Na_2HPO_4-KH_2PO_4) de pH 6,1 et 8 ml d'ABIA (50 μg/ml). Après une incubation de 60 mn dans un thermostat avec agitateur (obscurité, 28°C±0,5), 4 ml du mélange sont prélevés auxquels on ajoute 1 ml d'acide tartrique (0,1 M) pour atteindre un pH de 4,5 et on complète ensuite à 10 ml avec de l'éther sans peroxyde. La mixture est conservée 60 mn à + 2°C puis réduite à 2 ml [3]. On procède alors à la séparation chromatographique en réalisant une chromatographie ascendante sur Whatmann n° 1 (25°C) en employant le solvant suivant : (80) isopropanol, (10) ammoniaque 28 % et (10) eau.

Plusieurs substances ont ainsi pu être décelées dont la nature chimique de certaines a été discutée ailleurs [4].

Un *produit I* qui paraît être de la β-indolylaldéhyde; il a pratiquement le même R_f (moyenne : 0,83) et donne avec les réactifs de Salkowski (H_2SO_4 et $FeCl_3$), d'Ehrlich (HCl et *p*-diméthylaminobenzaldéhyde) et de Hopkins-Cole (H_2SO_4 et acide glyoxilique) un résultat positif. De plus, cette substance est un aldéhyde, car elle donne avec la *p*-rosaniline hydrochlorique, décolorée par H_2SO_3, une coloration caractéristique. Cette substance a d'ailleurs été identifiée dans des extraits divers [5].

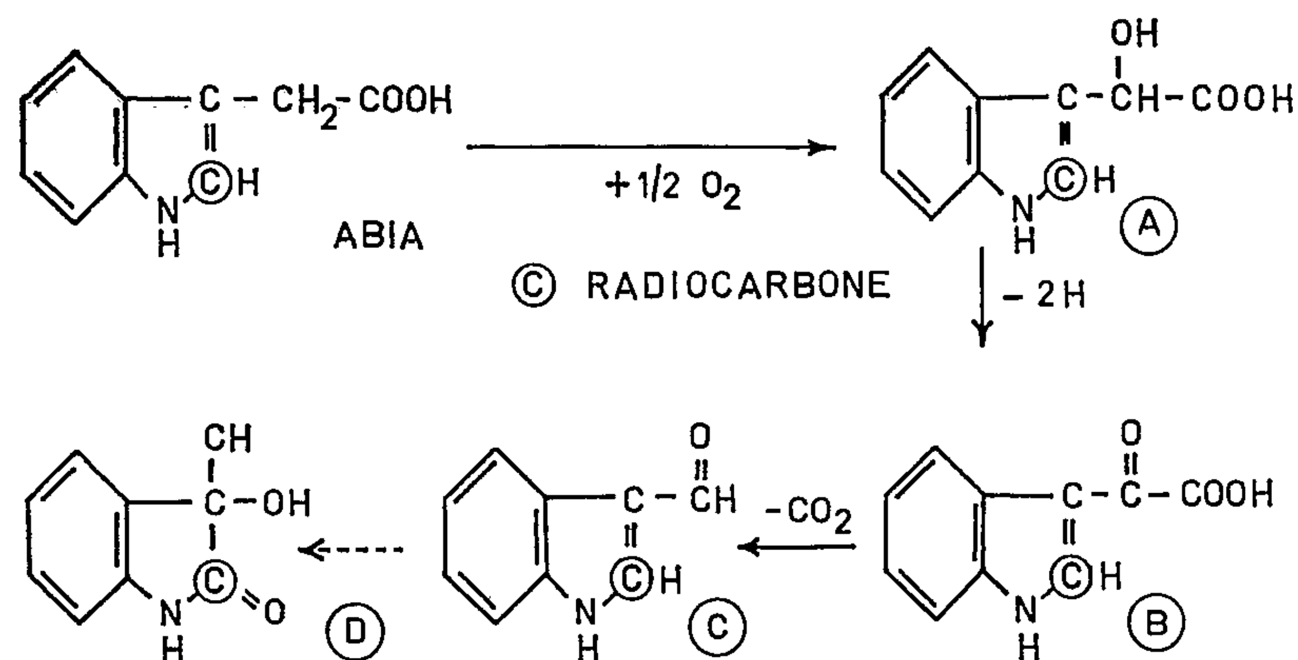
Un *produit II* qui a un R_f moyen de 0,18 et ne donne plus les réactions du noyau indolique.

Un *produit III* qui a un R_f moyen de 0,30 et n'est pas non plus un dérivé indolique.

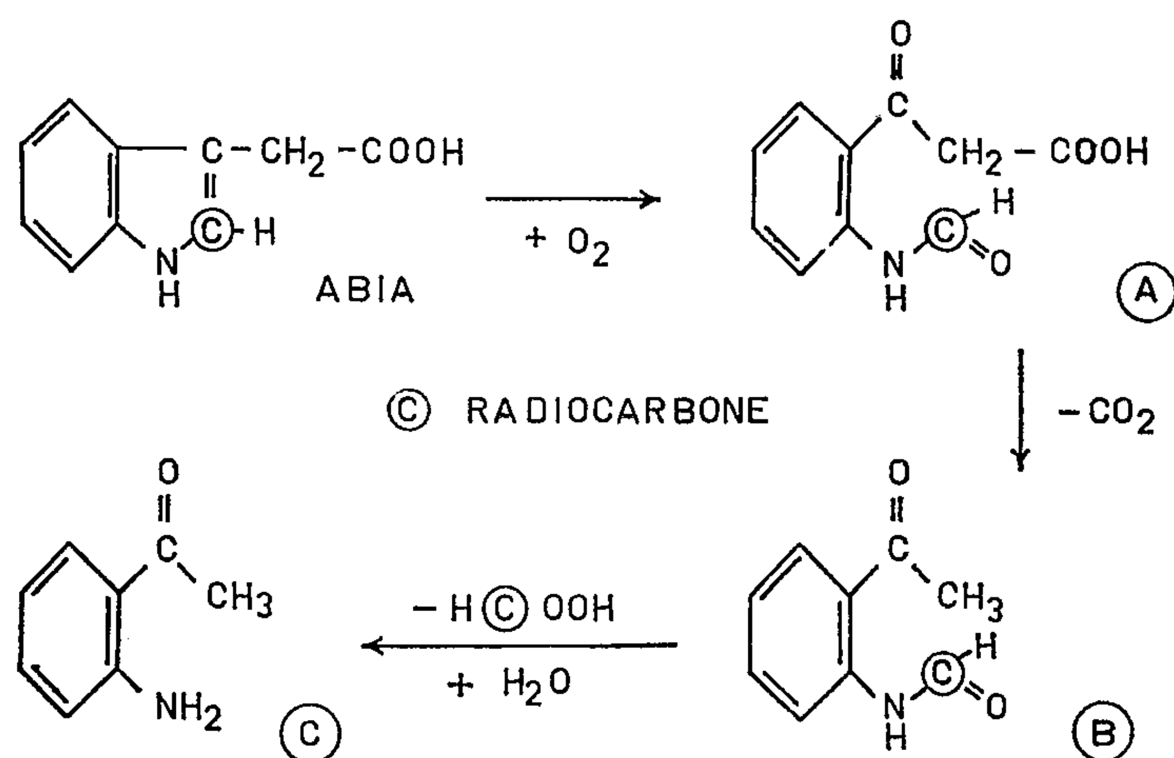
Il n'est pas exclu que ces deux produits ne soient voisins de l'*o*-formamidoacétophénone et de l'*o*-aminoacétophénone [6]; en tous les cas, on se trouve en face de composés encore marqués par du radiocarbone (donc dérivant de l'ABIA) mais qui ne possèdent plus un noyau indolique.

Un *produit IV* dont le R_f moyen est de 0,69 et qui donne la réaction aldéhydique de Tollen bien qu'il ne semble pas y avoir formation de dinitrophénylhydrazone. Cette substance pourrait bien être le 3-hydroxy, 3-méthyle oxindole précédemment signalé [7] et dont le spectre d'absorption en infrarouge et en ultraviolet correspond très exactement avec celui des produits d'oxydation de l'ABIA par des extraits d'*Omphalia* [8].

Ainsi donc, l'ABIA dégradé enzymatiquement subirait bien deux séries de réactions (3) qui toucheraient sa *chaîne* et son *cycle*. En présence d'extrait enzymatique de racines du *Lens*, la chaîne latérale serait progressivement réduite avec formation successive d'acide β-indolylglycolique (A), d'acide β-indolylglyoxylique (B), de β-indolylaldéhyde (C) et finalement de 3-hydroxy, 3-méthyle oxindole (D) ou de produits voisins.



Parallèlement, il apparaîtrait, par transformation du noyau indolique, de l'acide *o*-formamidobenzoylacétique (A), de l'*o*-formamidoacétophénone (B) et de l'*o*-aminoacétophénone ou des composés voisins.



Pourtant, si les cycles paraissent clairs, toutes les étapes ne sont pas nécessairement représentées parce que les substances envisagées ne sont que des composés de transition. D'un extrait à l'autre, d'autre part, préparés avec des tissus provenant d'espèces distinctes, les résultats peuvent être évidemment très différents.

(1) L. Pichat, M. Audinot et J. Monnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 21, 1954, p. 85.

(2) P. E. Pilet et P. Lerch, *Mém. Soc. vaud. Sc. nat.*, 78, 1960, p. 213. P. E. Pilet, *Les Phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961, p. 143-148.

(3) P. Larsen, in *Moderne Methoden der Pflanzen Analyse*, K. Paech et M. V. Tracey, Springer-Verlag, Berlin, 3, 1955, p. 565; P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 65, 1955, p. 608.

([4]) P. E. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 298; *Physiol. Plant.*, 13, 1960, p. 766.
([5]) D. RACUSEN, *Arch. Biochem. Biophys.*, 64, 1956, p. 193.
([6]) D. T. MANNING et A. W. GALSTON, *Plant Physiol.*, 30, 1955, p. 225.
([7]) P. M. RAY, *VIII*e *Congr. international de Bot.*, 1954, p. 135; *Arch. Biochem. Biophys.*, 64, 1956, p. 193.
([8]) P. M. RAY et K. V. THIMANN, *Science*, 122, 1955, p. 187.
([9]) A. W. GALSTON, in *The chemistry and mode of action of plant growth substances*, R. L. Wain and F. Wightman, Butterworths scient. Publ., London, 1956, p. 219.
([10]) P. E. PILET, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961, p. 340-344.

(Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.)

RADIOBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de deux applications successives de rayons X sur le développement de tissus normaux de Scorsonère cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Robert Jonard**, présentée par M. Roger Gautheret.

Une application de rayons X provoque une inhibition de la croissance des tissus normaux de Scorsonère; mais ces tissus recouvrent ultérieurement un régime normal de croissance. Une seconde irradiation provoque une inhibition plus importante que la première. Cette exaltation de la radiosensibilité semble indépendante de la dose donnée à la première irradiation.

Des fragments de tissus normaux de Scorsonère sont irradiés après 15 jours de culture (tube à rayons X de 180 kV et 10 mA d'intensité, muni d'un filtre en aluminium de 2 mm; la distance à la source étant de 52 cm, on obtient 50 r/mn) sur un milieu minéral glucosé (5 %) et gélosé additionné de 10^{-7} d'acide indole-acétique. On les transfère ensuite sur un milieu neuf et l'on évalue l'accroissement en poids frais un mois après l'irradiation.

L'examen de la figure 1 qui résume les résultats, montre une inhibition de la croissance aux doses de 1500 et 2 000 r et aucune action apparente aux doses de 500 et 1000 r (la légère stimulation de croissance observée pour 500 r n'est pas significative à la probabilité de 95 %).

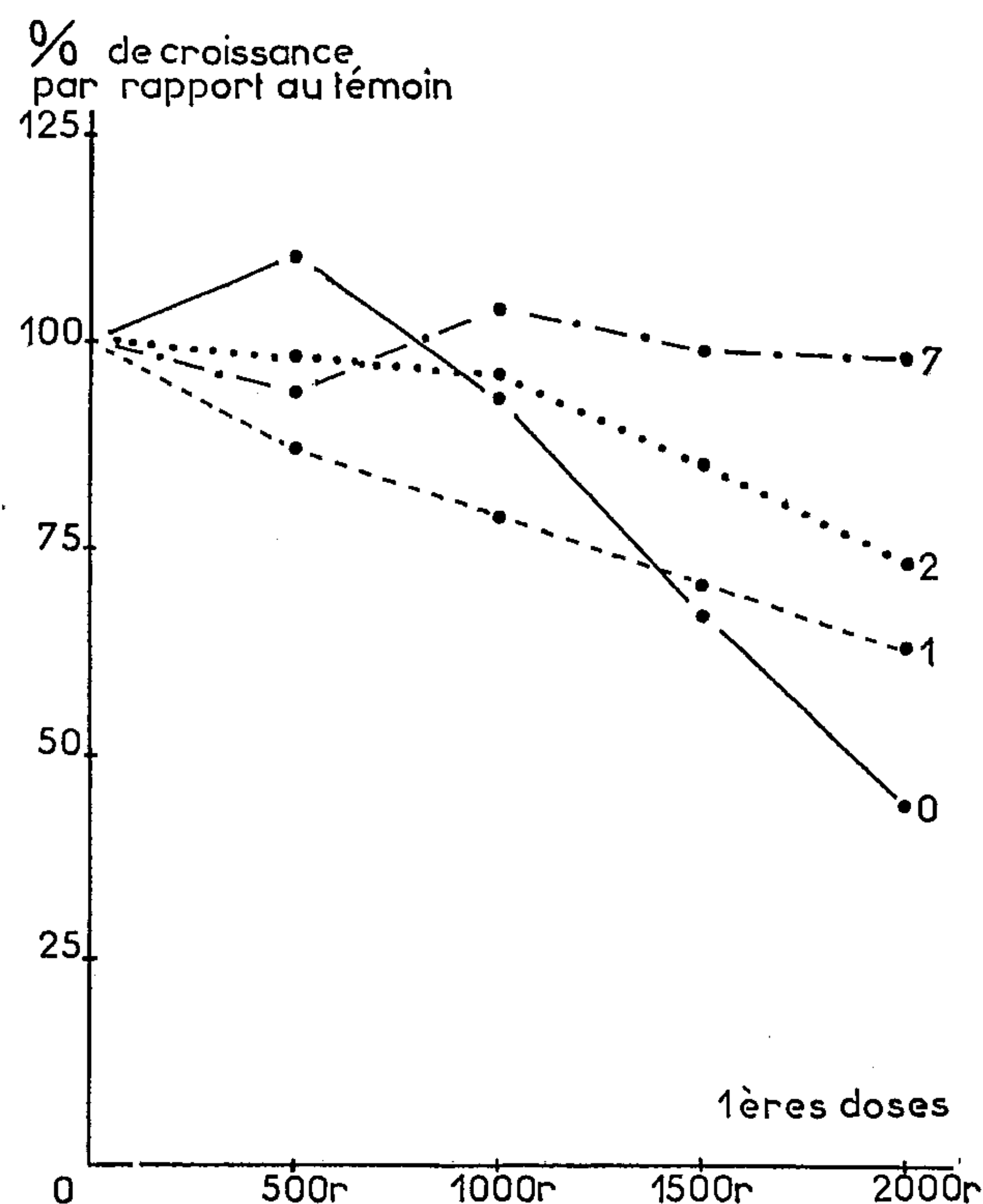


Fig. 1. — Inhibition de la croissance de tissus normaux de Scorsonère sous l'action de diverses doses de rayons X (courbe O, en traits pleins) et rétablissement d'une croissance normale au cours des passages suivant l'irradiation : 1, 1er passage, 4 mois après l'irradiation; 2, 2e passage, 7 mois après l'irradiation; 7, 7e passage, 18 mois après l'irradiation.

Un mois après l'irradiation, les colonies furent pesées puis repiquées à plusieurs reprises. Les résultats obtenus au cours de ces passages successifs, sont également réunis dans la figure 1. Son examen permet de constater, au cours du deuxième passage, une inhibition significative de la croissance pour toutes les doses alors qu'aussitôt après l'irradiation, seules les doses de 1500 et 2 000 r avaient provoqué une inhibition.

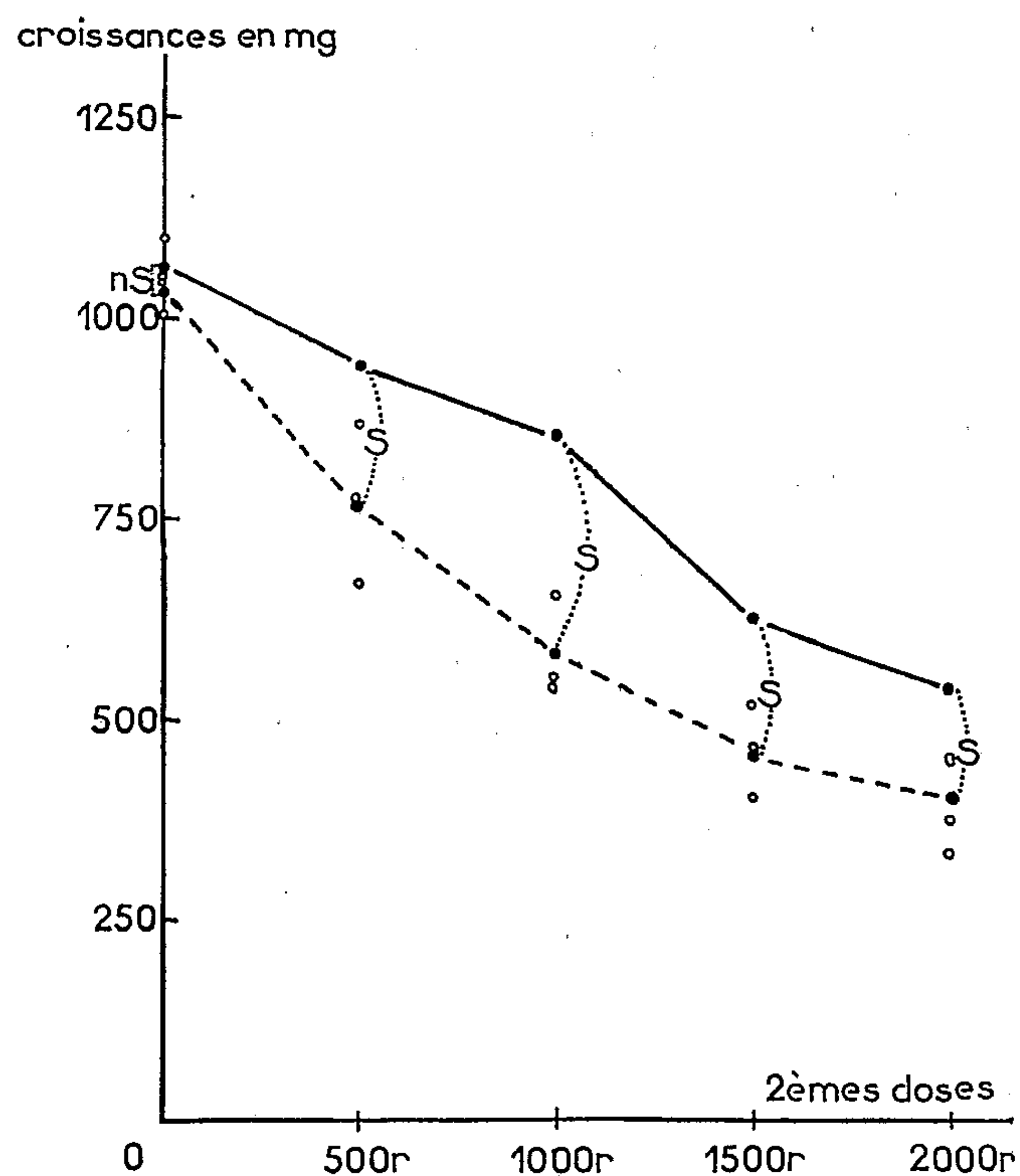


Fig. 2. — Action d'une seconde irradiation sur les tissus normaux de Scorsonère cultivés *in vitro*.
Courbe témoin correspondant à des tissus venant de subir une première irradiation : en traits pleins.
Courbe moyenne pour les tissus ayant reçu une seconde irradiation (en pointillés).
Les cercles évidés correspondent aux résultats individuels.
S, résultats significatifs; NS, résultats non significatifs.

Dans le second passage suivant l'irradiation, on observe un début de rétablissement de l'activité des colonies ayant reçu ces deux doses de rayons X. Ce rétablissement a été progressif pour toutes les colonies issues des tissus irradiés, jusqu'à la fin du troisième passage (8 mois) où la croissance avait alors recouvré dans tous les cas, une valeur normale.

Après de nombreux passages échelonnés sur 18 mois, les colonies issues des tissus irradiés ont été soumises à une seconde irradiation (250 kV, 10 mA, 100 r/mn) au cours du 20e jour suivant le repiquage. Des colonies témoins issues de tissus n'ayant pas été irradiés au cours de l'expérience précédente, ont subi à cet instant une première irradiation.

La figure 2 résume les résultats enregistrés 40 jours après cette seconde irradiation : son examen permet de constater qu'une première irradiation a rendu les tissus plus sensibles à l'action d'une seconde; les nombreuses nécroses observées à la suite de la deuxième irradiation de 1 500 et 2 000 r indiquent que la première irradiation a augmenté la radiosensibilité des tissus. D'autre part, l'analyse statistique des résultats a montré que, pour une deuxième dose de 500 et 1000 r, on obtient une diminution de croissance significativement plus forte que celle provoquée par une première irradiation. Enfin, l'importance de la diminution de croissance provoquée par la seconde irradiation est indépendante de la dose reçue lors de la première. L'augmentation de radiosensibilité conférée par une irradiation préalable, est donc indépendante de la dose reçue par les tissus lors de cette première irradiation.

L'étude du premier passage suivant la seconde irradiation a en outre, montré que l'inhibition de croissance provoquée par la seconde application s'accentue lorsque les doses fournies lors du second traitement, étaient de 1500 et 2 000 r, fait que confirme le nombre élevé de nécroses observées dans ces deux cas. Lorsque les doses reçues par les tissus lors du second traitement, étaient de 500 et 1000 r; les cultures ont récupéré normalement, parfois même la croissance a paru stimulée. On enregistra dans les deux cas, peu ou pas de nécroses.

En conclusion, les colonies issues de tissus ayant subi une irradiation par les rayons X manifestent d'abord une croissance réduite, puis récupèrent progressivement leur rythme primitif de prolifération. Si on leur fait subir alors une seconde irradiation, on constate que leur radiosensibilité est plus forte que celle des tissus identiques n'ayant pas encore été traités; cette exaltation de radiosensibilité est d'ailleurs indépendante de la dose reçue lors de la première irradiation.

(*) Séance du 29 mai 1961.

PROTISTOLOGIE. — *Sur la distinction entre les Grégarines des familles des* Cephaloidophoridæ *et des* Porosporidæ, *parasites de Crustacés Décapodes.* Note (*) de M. **Jean Théodoridès**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La famille des *Porosporidæ* Labbé 1899 comprend des Grégarines hétéroxènes évoluant chez des Crustacés Décapodes (phase végétative) et des Mollusques Lamellibranches (gamétogonie et sporogonie). Seuls deux genres étaient connus jusqu'ici : *Porospora* et *Nematopsis*.

Des recherches effectuées à Banyuls, nous ont permis de préciser un certain nombre de faits relatifs à ces Grégarines qui seront repris dans un mémoire plus détaillé.

1. Le Crabe *Calappa granulata* héberge presque constamment dans son intestin une Grégarine dont nous avons observé tout le cycle végétatif (associations, kystes et gymnospores) ([1]).

Les associations qui ne comprennent que deux individus présentent ceci de remarquable que le protomérite du satellite a disparu et, qu'en outre, les deux individus associés ont un épicyte commun sans septum (*fig.* 1, B).

G. H. Ball (1951) ([2]) a décrit sous le nom de *Carcinœcetes calappæ*, une Grégarine très voisine observée chez *Calappa flammea* aux Bermudes; d'après ses figures, il est cependant très difficile de savoir si les deux espèces sont identiques, mais un point semble bien établi : c'est que sous le nom de genre *Carcinœcetes* créé par le même auteur en 1938 ([3]) et placé, par lui dans la famille des *Cephaloidophoridæ* Kamm 1922 *ont été en fait décrits des stades végétatifs de Porosporidæ.*

En effet, si l'on se reporte au travail de P. Hatt ([4]) on voit que cet auteur décrit et figure (p. 395, *fig.* XXXV) des chaînes d'individus associés de *Nematopsis legeri* provenant des Crabes *Eriphia* qui rappellent en tous points les figures de *Carcinœcetes hesperus* (provenant du crabe *Pachygrapsus*) que donne G. H. Ball (1938).

On peut donc dire avec certitude que *Carcinœcetes* est désormais synonyme de *Porospora.*

2. On trouve également chez les Crustacés Décapodes des Grégarines assez voisines morphologiquement au premier abord, des *Porosporidæ*, mais monoxènes et effectuant tout leur cycle chez les Crustacés; ce sont les *Cephaloidophoridæ.*

Dans cette famille, l'association se fait entre deux individus qui sont les futurs gamontes, elle donnera donc une vraie syzygie, comme chez les *Gregarinidæ.*

Cephaloidophora ocellata, espèce très commune à Banyuls dans l'intestin du Pagure *Eupagurus prideauxi*, nous a permis d'observer un caractère

morphologique évident qui différencie tout de suite les *Cephaloidophoridæ* des *Porosporidæ* : c'est la présence du protomérite chez le satellite et l'existence d'un septum nettement différencié entre le primite et le satellite qui gardent ainsi leur épicyte propre (*fig.* 1, A).

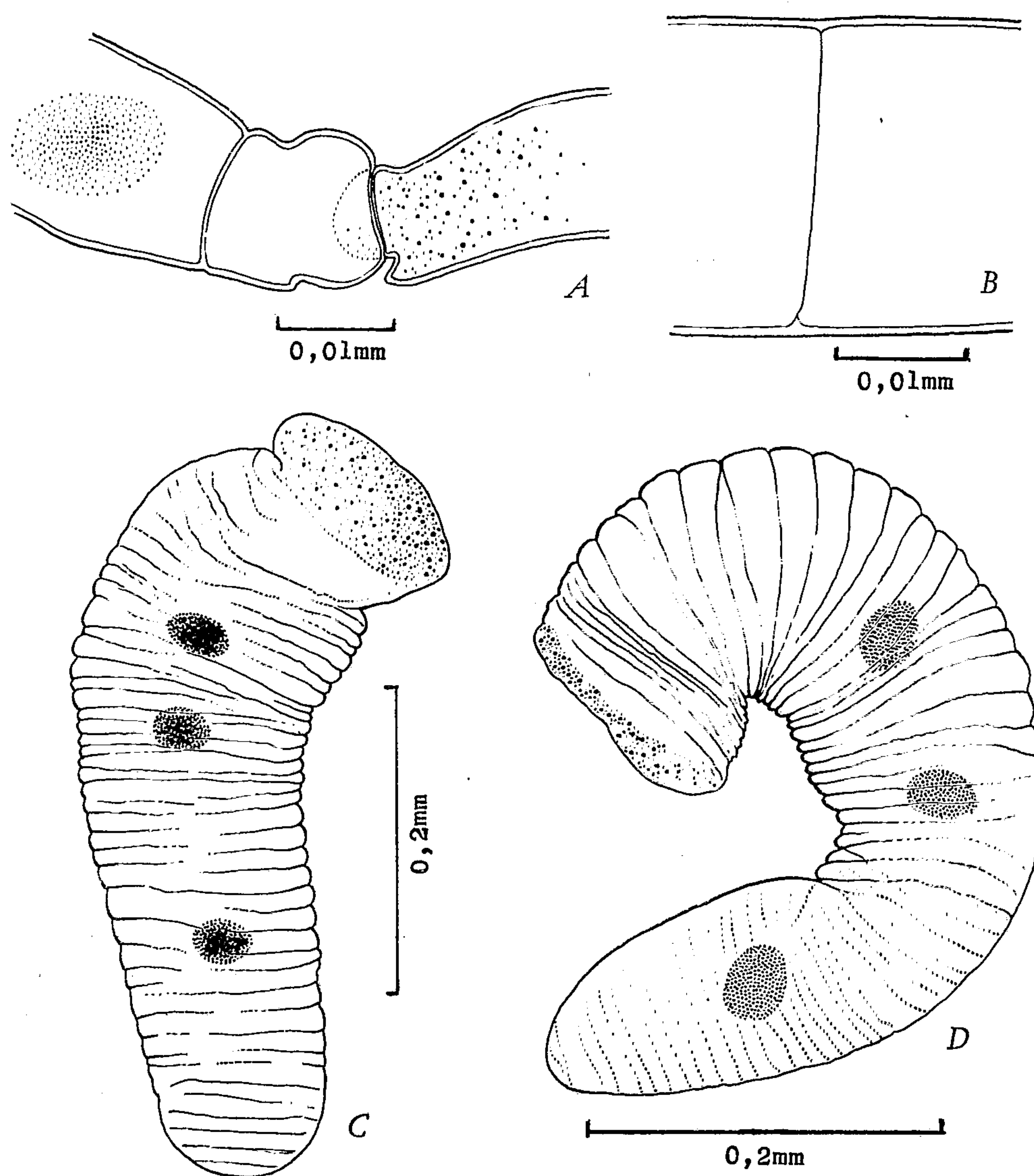


Fig. 1. — A, détail de l'association entre deux individus de *Cephaloidophora ocellata* montrant la séparation nette entre le primite (*à droite*) et le satellite (*à gauche*). B, détail de l'association entre deux individus de la Grégarine de *Calappa granulata* montrant l'absence de septum entre primite (*à droite*) et satellite (*à gauche*) et la continuité de l'épicyte. C. D, *Pachyporospora laubieri* n. g. n. sp. deux exemplaires à trois noyaux; on notera l'absence totale de cloisonnement entre individus associés.

L'aspect relativement semblable des associations dans ces deux familles de Grégarines a été la source de confusions faites par des auteurs aussi avertis que Léger et Duboscq.

En effet, ces derniers, étudiant *Porospora portunidarum* dont les individus associés en chaîne possèdent un protomérite, écrivent (5) :

« Dans les syzygies (en fait associations), le protomérite reste distinct. Il disparaît, au contraire, toujours chez *P. legeri* et parfois chez *P. gigantea*. La disparition du protomérite des satellites est pour nous un phénomène contingent et de valeur tout au plus spécifique. »

Cette dernière interprétation est, selon nous, fautive, car le cloisonnement du (ou des) satellite(s) est au contraire un caractère *de la plus grande importance* pour séparer les *Cephaloidophoridæ des Porosporidæ.*

Et c'est précisément parce que Léger et Duboscq faisaient cette confusion que, pour eux, le caractère était contingent !

Selon nous, *P. portunidarum* de même que *P. nephropis*, que les mêmes auteurs étudièrent ultérieurement (6), (7), seraient en fait des *Cephaloidophoridæ.*

3. Nous avons enfin observé, toujours à Banyuls, dans l'intestin du Crabe *Atelecyclus septemdentatus* une très curieuse Grégarine dont les seuls stades obtenus jusqu'à présent consistent en des individus de grande taille (500 à plus de 700 μ), à épicyte épais, fortement plissé, les plis entaillant assez profondément l'entocyte, et dont le nombre de noyaux varie de deux à trois (*fig.* 1, C, D).

Le protomérite est peu différencié (pas de septum net) et présente une structure plus ou moins lobée. Selon nous, cette Grégarine appartient également aux *Porosporidæ*; la fusion entre les individus associés y est devenue si complète qu'aucune cloison ne subsiste entre eux, donnant à ce curieux parasite l'apparence insolite d'une Grégarine bi- ou trinucléée.

Nous la considèrerons donc comme un genre différent de *Porospora* et *Nematopsis* et nous la nommerons provisoirement *Pachyporospora laubieri* n. g. n. sp. nous réservant d'en donner ultérieurement une description complète.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) Léger, Duboscq et Trégouboff auraient vu cette espèce, mais ne l'ont pas décrite (*cf.* Léger et Duboscq, *Trav. Stat. Zool. Wimereux*, 9, 1925, p. 129).

(2) *Univ. Calif. Publ. Zool.*, 47, n° 14, 1951, p. 351-408, *pl.* 34-37.

(3) *Arch. f. Protist.*, 90, 1938, p. 299-319, *pl.* 14.

(4) *Arch. Zool. Exp. Gén.*, 72, 1931, p. 341-415, *pl.* III-IV.

(5) *Arch. Zool. Exp. Gén.*, 5e série, 1910-1911, N. et R. VI, p. LIX-LXX (*cf.* p. LXII).

(6) *C. R. Soc. Biol.*, 75, 1913, p. 95-98, *pl.* I.

(7) *Ibid.*, 78, 1915, p. 368-371.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, Faculté des Sciences de Paris et Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer.*)

EMBRYOLOGIE. — *Recherches sur les facteurs déterminant la migration des cellules de l'uretère primaire (Amphibiens Anoures).* Note (*) de MM. **Jean-Daniel Gipouloux** et **Roger Cambar**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'uretère primaire s'édifie en totalité par migration, en direction postérieure, des cellules du blastème urétéral. Cette migration se déroule suivant une « voie » privilégiée, à l'exclusion de toute autre. Les cellules les plus postérieures émigrent jusqu'au rectum, le déplacement effectué par les autres devenant d'autant plus court que leur situation dans le blastème est plus antérieure. Or, toutes les cellules du blastème primitif, quelle que soit leur situation dans le blastème, possèdent un égal pouvoir de migration (Cambar et Gipouloux, 1958). Les différences d'étendues de la migration des cellules urétérales présomptives semblent donc être sous la dépendance de facteurs externes, étrangers au blastème.

N'existerait-il pas, émanant de la « voie » ou la bordant, des substances douées d'activité chimiotactiques à l'égard des cellules urétérales, qui guideraient et activeraient électivement la migration de ces dernières et seraient graduellement épuisées au fur et à mesure du passage des cellules en voie de migration?

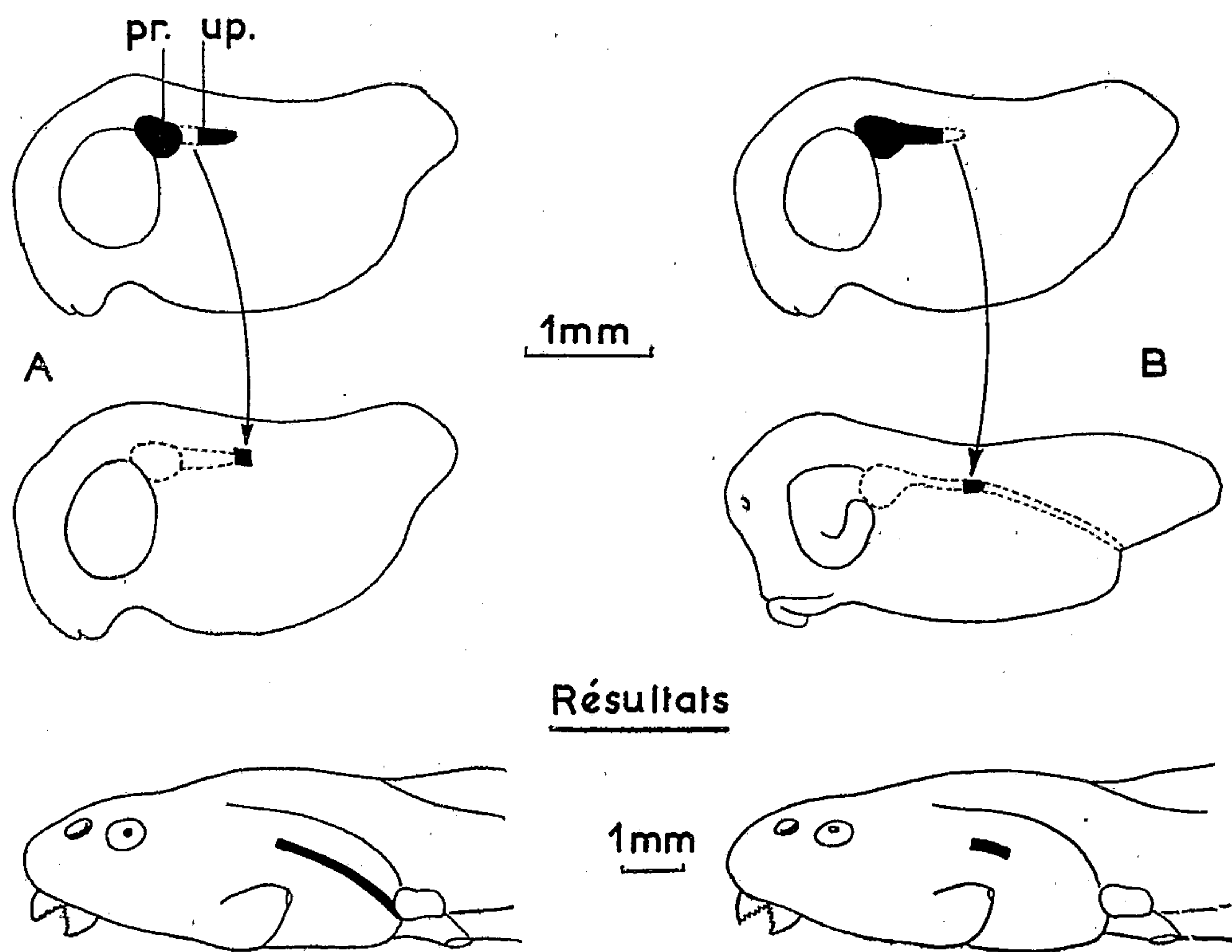
Matériel et méthodes. — Nous utilisons des embryons de Crapaud commun (*Bufo bufo* L.), à des stades précoces du développement ([2]). Deux séries d'opérations ont été pratiquées, toujours d'un seul côté de l'embryon.

Série A. — On enlève l'ébauche de l'uretère primaire, avant toute migration des cellules constitutives (stade III_1, longueur : 3,5 mm). On place sur la « voie » présomptive qu'aurait suivie l'uretère, la région proximale du blastème urétéral d'un autre embryon au même stade de développement. Les cellules de cette région du blastème subissent, en situation normale, la migration la plus faible, presque nulle (R. Cambar et J.-D. Gipouloux, 1957) ([3]). Le greffon (constitué des cellules reconnues les moins mobiles) est donc placé en terrain « vierge ».

Série B. — On enlève totalement l'uretère primaire d'un embryon, dès que le conduit est normalement édifié (stade III_4, longueur : 4,0 mm). Sur la voie déjà suivie par le canal, mais expérimentalement privée de celui-ci, on place la région *distale* du blastème de l'uretère primaire, prélevée chez un embryon plus jeune (stade III_1), région dont les cellules consitutives émigrent normalement le plus activement (*loc. cit.*). Ce greffon est donc situé en terrain supposé « usé ».

Résultats. — Dans le premier cas, les cellules du greffon subissent une migration étendue en direction postérieure. Après quelques jours, elles ont édifié un long fragment d'uretère primaire, dont l'extrémité distale est

normalement accolée au rectum. Elles ont donc effectué une migration très différente, en amplitude, de celle, presque nulle, qu'elles auraient subie si elles étaient restées à leur emplacement normal. L'étendue de leur migration est donc indépendante de la situation qu'elles occupent dans le blastème. Au contraire, leur migration est bien contingente et dépend, dans le cas présent, du caractère « vierge » de la voie offerte à leur cheminement. On doit donc conclure à l'existence de facteurs particuliers, exté-



En haut : les deux types d'opérations (greffe d'un fragment d'uretère primaire); pr., pronéphros; up., uretère primaire.
En bas : les résultats (en noir, les régions de l'uretère primaire édifiées).

rieurs au blastème, répartis le long des territoires bordant la voie suivie par les cellules blastématiques, et qui déterminent et guident la migration cellulaire. Leur absence ou leur inactivation entraîne la limitation et l'arrêt de cette migration.

Dans le second cas, nous n'observons aucune migration notable du greffon. S'il avait été placé sur une voie « vierge » (conditions normales du développement de l'uretère), ses cellules auraient émigré jusqu'au rectum. Dans le cas présent, les cellules du greffon édifient sur place, ou seulement après un déplacement minime, un court fragment d'uretère primaire, dont la longueur n'excède pratiquement pas la longueur même du greffon. Ainsi, la « voie » le long de laquelle a déjà été édifié un uretère primaire est, de ce

fait, devenue inapte à permettre une nouvelle fois la migration des cellules blastématiques. Les facteurs favorisant cette migration paraissent donc épuisés à l'issue d'une première migration ou, au moins, affaiblis à un tel degré qu'ils sont devenus inefficaces. La « voie » qu'ont suivie les cellules du blastème urétéral au cours de leur migration normale est donc bien devenue « usée ».

Le cheminement des cellules blastématiques selon une voie immuable implique le contact de celles-ci avec des surfaces envers lesquelles ces cellules manifestent l'affinité la plus élevée, donc sélective.

Deux hypothèses explicatives sont possibles :

— On peut supposer qu'il existe un gradient antéro-postérieur d'adhésivité émanant de la « voie », une sorte d'attraction par contact d'intensité croissante, en direction postérieure, donc maximale au niveau du rectum; ces faits paraissent très improbables et, en outre, sont partiellement infirmés par divers résultats expérimentaux.

— Au contraire, on peut penser que la voie exerce une attraction de même intensité en tous ses points sur les cellules migratrices, mais que celles-ci utilisent (en totalité ou en partie), ou rendent inactives, les substances émanant de la voie dès qu'elles sont à leur contact. De ce fait, l'attraction cessant dès le premier contact, les cellules seraient mobilisées, puisque attirées par la région voisine de la voie, encore vierge, où le même phénomène se reproduirait. Ainsi, de proche en proche, s'effectuerait la migration par modification concominante des propriétés chimiques des surfaces cellulaires bordant la voie, avec usure ou inactivation des propriétés de cette dernière. De la sorte, seraient expliqués simultanément le déplacement et le guidage des cellules blastématiques, ainsi que la non-accumulation de ces dernières au niveau du rectum et leur répartition régulière le long de la voie de migration. Cette hypothèse implique, en outre, l'existence d'une répartition progressivement décroissante vers l'arrière des substances actives bordant la voie.

De telles tentatives d'explication restent encore très théoriques, mais, étant les plus proches des faits observés, fournissent les plus fructueuses hypothèses de travail.

(*) Séance du 29 mai 1961.
(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 312.
(2) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 15, n° 2, 1956, p. 198-217.
(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3085.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude de la lipémie du Lapin et des facteurs qui le conditionnent. Influence de l'alimentation après un jeûne de* 24 h. Note de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. Robert Courrier.

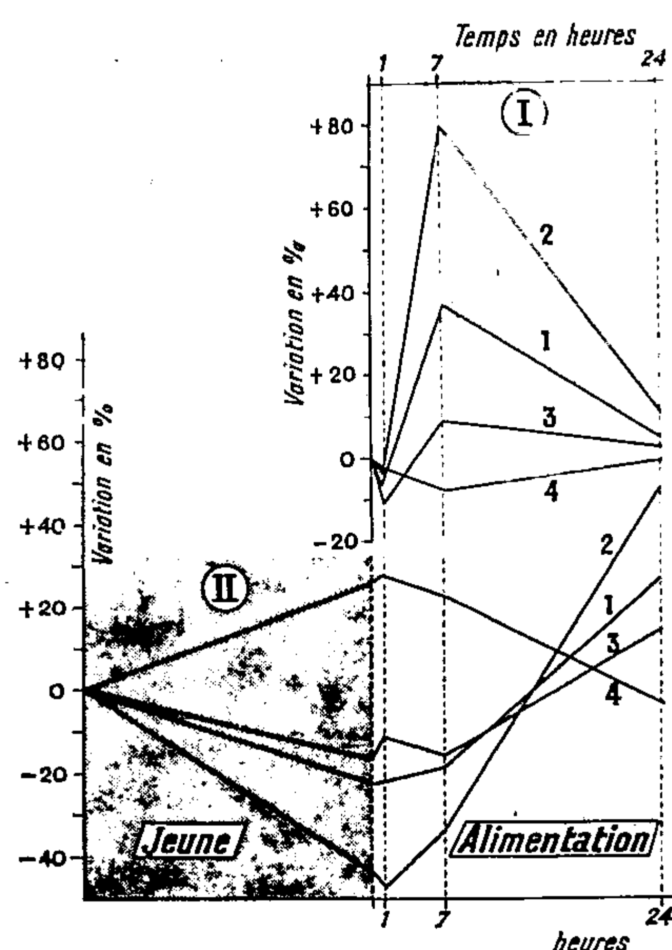
Chez le Lapin alimenté après un jeûne de 24 h il n'y a pas l'augmentation des glycérides plasmatiques 4 à 7 h après le début du repas traduisant la synthèse de lipides à partir des glucides alimentaires; on la constate au bout de 24 h et ce retard doit être dû au fait que les glucides absorbés reconstituent d'abord les dépôts de glycogène avant que leur surplus ne soit transformé en lipides.

L'étude des échanges respiratoires du Lapin et l'analyse de l'intestin grêle nous ont montré ([1]), ([2]) qu'au cours de l'absorption digestive une grande partie des glucides alimentaires sont transformés en lipides. Traduisant cette synthèse, il y a une augmentation importante des lipides plasmatiques 4 et 7 h après le début de l'ingestion du repas; cette intensification du transport ne concerne que les glycérides, les autres constituants (phospholipides, esters de cholestérol, cholestérol libre) ne sont pratiquement pas touchés ([3]). Cette transformation précoce des glucides alimentaires en lipides est obligatoire chez un animal dont la nourriture est essentiellement composée de glucides et qui, dans les conditions habituelles, ne peut guère mettre en réserve plus du dizième des quantités de sucres ingérées ([4]). On pouvait penser que la transformation nécessaire serait plus tardive si les dépôts de glycogène étaient fortement réduits par un jeûne préalable, permettant une mise en réserve de sucres plus importante. C'est pour vérifier cette hypothèse que nous avons entrepris les recherches suivantes.

Toutes nos expériences ont été faites sur des lapins de race Zoo, élevés au laboratoire. Ils reçoivent d'ordinaire à 11 h leur ration journalière de 500 Cal, composée d'avoine, de luzerne et de choux. Deux jours de suite on prélève, juste avant, 2 ml de sang afin de faire l'analyse des lipides plasmatiques (acides gras estérifiés totaux, acides gras des glycérides, des phospholipides, des stérides, cholestérol libre) par les méthodes décrites antérieurement ([5]). Puis on laisse les animaux à jeun pendant 24 h à la fin desquelles une prise de sang permet de connaître la valeur des différents constituants lipidiques. On donne alors aux animaux leur ration habituelle et l'on effectue les analyse du plasma 1, 7 et 24 h après.

Nous avons opéré ainsi sur cinq animaux, deux mâles et trois femelles. Les dosages des deux premiers jours précédant le jeûne nous ont montré une fois de plus ([6]) que d'un jour à l'autre les constituants lipidiques du plasma pouvaient varier d'une façon très sensible, et nous n'en connaissons toujours pas les causes. Après un jeûne de 24 h nous retrouvons la baisse des acides gras des glycérides et des phospholipides ainsi que l'augmen-

tation constante des esters de cholestérol que nous avons décrite antérieurement ([7]). Lorsque les animaux recommencent à s'alimenter après ce jeûne d'un jour, nous avons constaté que l'évolution de leurs lipides plasmatiques est différente de celle des animaux régulièrement nourris. Les graphiques I et II qui représentent les variations moyennes (en pourcent des valeurs de départ) pour ces deux types d'animaux montrent en effet que la forte élévation des acides gras totaux et surtout des glycérides, qui est de règle chez l'animal témoin 7 h après le début de son repas



Graphique I. — Animal témoin alimenté.

Graphique II. — Animal jeûneur 24 h, puis alimenté.

Graphiques I et II. — Pourcentages moyens de variation des constituants lipidiques du plasma en fonction du temps écoulé depuis le début du repas : 1, acides gras totaux; 2, glycérides; 3, phospholipides; 4, stérides.

(graphique I), ne se retrouve plus chez l'animal ayant jeûné le jour précédent (graphique II) : il y a bien une légère augmentation mais d'un ordre de grandeur tout à fait différent. Par contre au bout de 24 h, alors que chez les animaux témoins les constituants lipidiques ont à peu près repris leurs valeurs de la veille, nous voyons que chez ceux qui ont jeûné ces constituants se retrouvent fortement augmentés, dépassant même (près de 50 % pour les glycérides) leurs valeurs d'avant le jeûne. Seuls les esters de cholestérol, qui lors du jeûne ont augmenté nettement de concentration, commencent à diminuer lorsque reprend l'alimentation et retrouvent leur valeur normale au bout de 24 h. Ces faits sont en bon accord avec ce qu'on peut déduire de nos résultats antérieurs : au sortir du jeûne, le niveau des réserves de glycogène de l'animal est beaucoup plus bas que d'ordinaire et les sucres apportés par l'alimentation sont

d'abord utilisés principalement pour reconstituer ces réserves; c'est donc plus tardivement que le surplus des glucides subira la transformation en graisses d'où au bout de 7 h l'absence de l'intensification habituelle du transport plasmatique de lipides et son apparition au bout de 24 h.

Pourtant il faut faire quelques réserves. D'abord on pourrait penser que, comme au cours du jeûne la mobilisation des lipides n'atteint pas d'emblée son intensité maximale (7), une partie importante de l'augmentation de la lipémie que nous constatons ici peut être due au reliquat de la mobilisation induite par le jeûne préalable. Il est impossible de lever expérimentalement cette difficulté; nous ne croyons pas qu'il faille y attacher beaucoup d'importance puisque si le jeûne continue et si, par conséquent, les incitations à l'accroissement de la mobilisation s'ajoutent encore, la remontée de la lipémie le deuxième jour de jeûne ne la raméne pas encore à sa valeur normale. Une objection plus sérieuse tient au fait que très régulièrement après le jeûne de 24 h, les animaux n'absorbent pas leur ration à la même vitesse que les animaux témoins : alors qu'en 7 h ces derniers ont déjà ingéré en moyenne 77 % de leur ration, ceux qui ont jeûné la veille n'en ont mangé que 45 %. Le rythme alimentaire étant ralenti doit évidemment repousser à plus tard l'augmentation de la lipémie due à la conversion des sucres en graisses. Et en effet, quand dans certaines expériences nous avons imposé aux animaux normaux un rythme alimentaire analogue à celui constaté ici, nous avons trouvé au bout de 24 h une augmentation moyenne de la lipémie beaucoup plus importante que d'ordinaire mais cependant nettement inférieure à celle que nous trouvons ici.

(1) TH. CAHN et J. HOUGET, *J. Physiol.* (Paris), 44, 1952, p. 115; *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 144.
(2) TH. CAHN et J. HOUGET, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 407; *J. Physiol.* (Paris), 48, 1956, p. 427; *Acta Physiol. Pharm. Neerl.*, 6, 1957, p. 85.
(3) TH. CAHN et J. HOUGET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 200.
(4) TH. CAHN et J. HOUGET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 452.
(5) J. HOUGET et G. BOUTOU, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 40, 1958, p. 1663.
(6) TH. CAHN et J. HOUGET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2848.
(7) TH. CAHN et J. HOUGET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2419.

(*Institut de Biologie physicochimique, Laboratoire de Physiologie,* 13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de divers états nutritionnels sur l'activité de la 5-nucléotidase.* Note (*) de Mlle **Thérèse Terroine** ([1]), présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'inanition totale ou protéique, les carences aiguës en thiamine, riboflavine ou pyridoxine exercent des influences souvent profondes mais entièrement différentes sur l'activité de la 5-nucléotidase du foie ou du testicule de Rat.

Aucune étude systématique n'ayant jusqu'ici recherché les influences nutritionnelles sur l'activité de la 5-nucléotidase, il nous a semblé intéressant d'entreprendre une telle investigation en vue de préciser le rôle physiologique de cette enzyme.

Les états nutritionnels suivants sont étudiés : inanition totale ou protéique, carence aiguë en thiamine, riboflavine ou pyridoxine. Les conséquences de ces divers facteurs sur l'activité de la 5-nucléotidase sont recherchées sur l'homogénat total de deux organes du rat mâle albinos Wistar, le foie et le testicule, chez lesquels l'enzyme est particulièrement active. L'activité de la 5-nucléotidase est mesurée par la technique de Ahmed et Reis ([2]) en dosant le H_3PO_4 minéral que l'enzyme libère par hydrolyse de l'acide adénylique du muscle utilisé comme substrat. Les valeurs de H_3PO_4 libéré sont rapportées soit au milligramme de tissu frais et à l'heure, soit à l'organe total en pourcentage du poids corporel. Elles expriment donc respectivement l'activité de l'enzyme d'un organe donné ou la part qui revient à cette activité dans le métabolisme global de l'animal. L'influence des carences nutritionnelles est établie par comparaison avec des régimes témoins parfaitement équilibrés administrés *ad libitum* ou en quantité restreinte à celle ingérée dans ces carences. Il est ainsi possible de déterminer si une carence modifie spécifiquement l'activité de la 5-nuclétidase ou banalement seulement par suite de la diminution d'appétit qu'elle entraîne.

De l'ensemble de nos résultats, il ressort que les facteurs nutritionnels étudiés exercent des influences différentes selon qu'il s'agit de la 5-nucléotidase du foie ou du testicule :

1° *En ce qui concerne l'activité de la 5-nucléotidase du foie : a. l'inanition totale* augmente uniquement l'activité de l'enzyme exprimée en phosphore libéré par milligramme de foie laquelle est accrue de 40 %; *b. la sous-alimentation prolongée*, instituée chez des sujets adultes (témoins restreints de l'expérience II) ou au sevrage (témoins restreints des expériences III, IV et V), exerce uniquement, chez les premiers, une diminution de 24 % de l'activité enzymatique totale en pourcentage du poids coroporel; *c. l'inanition protéique* augmente de 45 % l'activité de l'enzyme ainsi exprimée; *d. la carence en thiamine ou en riboflavine* ne modifie pas l'activité de la

5-nucléotidase; *la carence en pyridoxine* diminue de 26 % le phosphore libéré par milligramme de foie.

2° *En ce qui concerne l'activité de la 5-nucléotidase du testicule : a. l'inanition totale* augmente de 55 % l'activité globale de l'enzyme par rapport au poids corporel; *b. la sous-alimentation prolongée* ne porte aucune atteinte au pouvoir déphosphorylant de l'enzyme de rats adultes (expérience II) et augmente systématiquement et très fortement celui des sujets expérimentés dès le sevrage quel que soit le mode d'évaluation de l'activité de

Nature des régimes.	Durée de l'expérience (jours).	Poids des animaux (g). Initial.	Final.	Poids des organes (g). Foie.	Deux testicules.	Ingesta (g sec/jour).	Activité de la 5-nucléotidase évaluée en : µg P/mg organe frais-heure. Foie.	Testicule.	mg P organes totaux-heure ×100 / Poids corporel. Foie.	Testicule.
I.										
Régime témoin *ad libitum*	7	230	243	9,54	2,351	15	7,60	9,23	30,0	8,93
Inanition totale	7	225	171	4,58	2,384	0	10,54	9,83	8,11	13,86
II.										
Régime témoin *ad libitum*	32	186	280	10,367	2,315	15	8,18	10,89	30,28	9,0
Régime témoin restreint	32	172	209	7,208	1,693	9,2	6,59	10,63	22,77	8,60
Régime d'inanition protéique	32	178	126	5,608	1,127	9,2	7,20	10,49	32,0	9,38
III.										
Régime témoin *ad libitum*	36	40	180	7,338	1,588	13	6,63	9,55	27,02	8,51
Régime témoin restreint	36	40	88	3,690	1,037	3,5	6,79	11,66	28,40	10,0
Régime carencé en thiamine	36	40	55	2,155	0,561	3,5	6,59	12,96	25,83	16,4
IV.										
Régime témoin *ad libitum*	36	38	181	6,703	1,803	13	6,94	8,93	25,70	8,92
Régime témoin restreint	36	38	93	4,068	0,987	5,8	6,48	10,22	28,33	10,07
Régime carencé en riboflavine	36	38	51	2,390	0,239	5,8	6,47	12,62	30,31	6,09
V.										
Régime témoin *ad libitum*	48	38	216	8,256	2,132	13	7,42	7,80	29,75	7,70
Régime témoin restreint	48	38	139	5,313	1,568	7,1	7,10	8,39	27,10	9,46
Régime carencé en pyridoxine	48	38	74	3,523	0,734	7,1	5,20	11,03	24,90	10,51

l'enzyme (expériences III, IV et V); *c. l'inanition protéique* est sans action; *d. les carences en thiamine, riboflavine et pyridoxine* augmentent respectivement de 11, 26 et 31 % la quantité de phosphore libéré par milligramme de testicule. L'activité globale de la 5-nucléotidase des testicules en pourcentage du poids corporel est également augmentée de 60 et 11 % dans les avitaminoses B_1 et B_2, mais elle est abaissée de 40 % dans la carence en riboflavine. Sans en connaître la cause, il existe donc chez le jeune rat une corrélation entre l'hyperactivité de la 5-nucléotidase évalué notamment en phosphore libéré par milligramme de testicule et l'hypofonctionnement du testicule dans la sous-alimentation prolongée et les carences aiguës en thiamine, riboflavine et pyridoxine.

Les causes et les mécanismes intimes des réactions de la 5-nucléotidase du foie ou du testicule sous l'influence des divers facteurs nutritionnels étudiés restent inconnus. En particulier, il est loin d'exister toujours une concordance logique entre l'activité de l'enzyme et les caractéristiques du métabolisme nucléique dans ces divers états nutritionnels.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles L. F. Buisson et S. Miguet.

(2) Z. Ahmed et J. L. Reis, *Biochem. J.*, 69, 1958, p. 386.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE. — *Les résistances bronchiques au cours des accélérations transverses.* Note (*) de MM. **Pierre Varène** et **Charles Jacquemin**, présentée par M. Léon Binet.

Une expérimentation menée dans la centrifugeuse humaine du Centre d'Essais en Vol a montré que chez l'Homme les accélérations transverses ne semblent pas réaliser une compression des voies respiratoires comparable à celle observée au cours de la respiration sous pression négative.

L'évolution de la Biologie aérospatiale a fait reconsidérer le problème des effets physiologiques des accélérations transverses. On savait que si l'application des forces d'inertie perpendiculairement au grand axe du corps en réduisait les conséquences circulatoires, elle entraînait par contre, des perturbations respiratoires.

La description des effets respiratoires connus, chez l'Homme, a pu être groupé autour de la notion de *syndrome respiratoire restrictif* ([1]). Il est basé sur la constatation d'une réduction du débit ventilatoire maximal, d'une augmentation du rapport capacité vitale chronométrée/capacité vitale totale et de la conservation du travail dynamique.

Mais de plus, une analogie a été suggérée entre ces phénomènes et ceux rencontrés au cours de la respiration sous pression négative. D'où la proposition d'accroître la tolérance aux accélérations transverses à l'aide d'une surpression respiratoire ([5]).

Or, dans le cadre de nos travaux sur la respiration sous pression ([2]), nous avons eu l'occasion d'explorer le comportement des voies respiratoires de l'Homme dans ces conditions. Nous avons pu montrer l'existence d'un *syndrome respiratoire obstructif* en pression négative caractérisé par :

— une réduction du volume mort anatomique en série;

— une diminution du volume expiratoire maximal seconde;

— une diminution de la conductance bronchique ([3]).

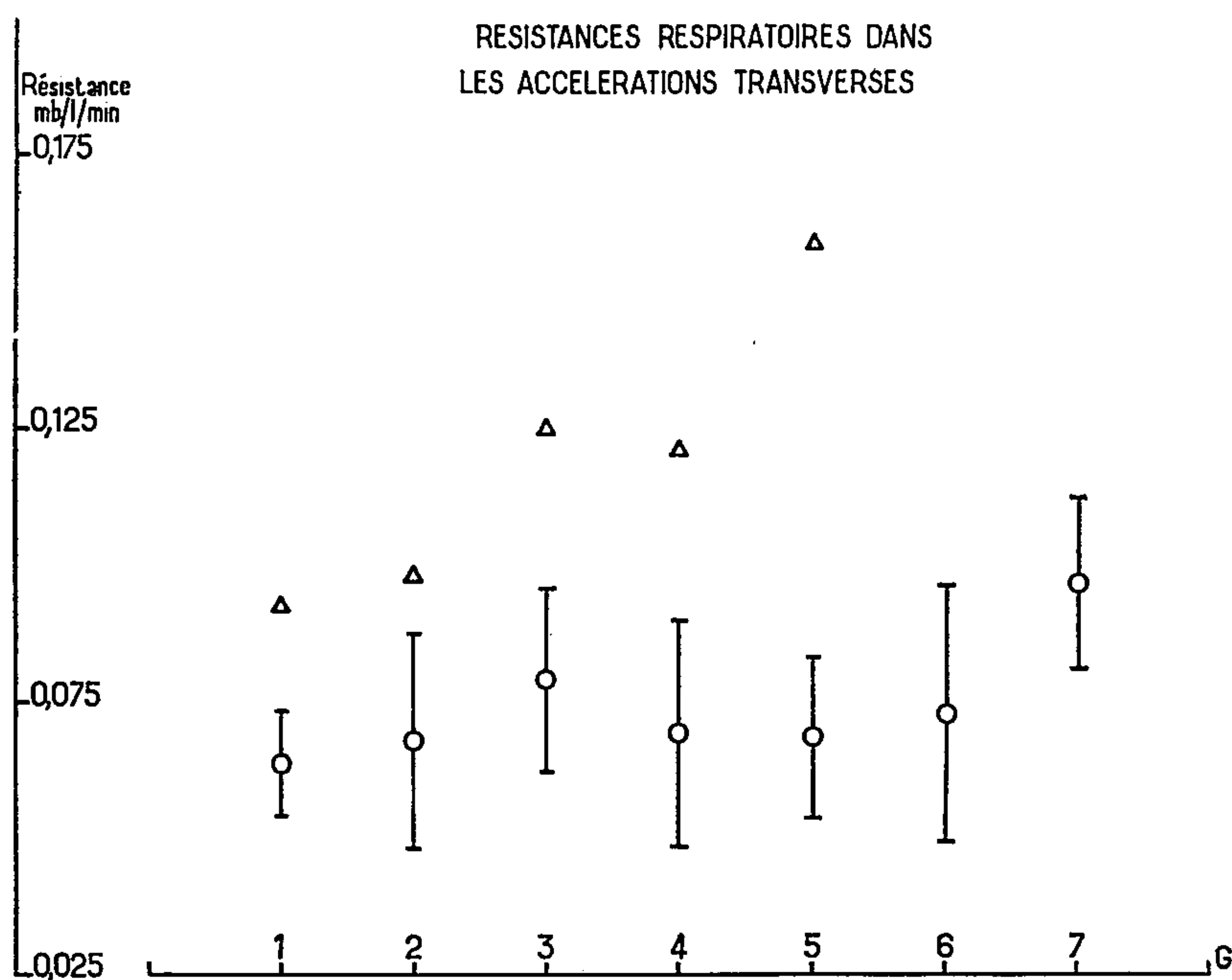
Inversement la respiration en surpression présente une triade opposée avec augmentation de ces trois paramètres.

Ainsi apparaît une certaine divergence entre les conséquences de ces deux types de situation : syndrome restrictif au cours des accélérations transverses et syndrome obstructif (non exclusif) au cours de la respiration sous pression négative.

Il nous a semblé intéressant de contrôler cette dissociation en explorant avec les mêmes méthodes, les mêmes sujets soumis à des accélérations transverses et à la respiration en dépression.

Les résultats préliminaires, ici rapportés, ne font état que d'un élément du syndrome, les résistances bronchiques. La méthode utilisée est celle de l'interrupteur d'Otis ([4]) légèrement modifiée et adaptée aux conditions d'expérimentation en centrifugeuse.

Les six sujets ont été éprouvés en décubitus dorsal dans la centrifugeuse humaine du laboratoire du Centre d'Essais en Vol. Le thorax moulé dans un matelas spécial est incliné à 20° par rapport au plan horizontal. Les mesures sont effectuées au cours d'un plateau stable de 1 mn, au niveau d'accélération choisi. Les valeurs obtenues pour chaque niveau correspondent au coefficient angulaire de la droite de régression de la pression différentielle alvéolobuccale en fonction du débit ventilatoire. Ce coefficient représente la résistance respiratoire.



Résistances bronchiques en millibars par litre et par minute en fonction du niveau d'accélération transverse. Les cercles représentent la moyenne des valeurs relevées pour cinq sujets normaux. Les tirets verticaux de part et d'autre ont la valeur de l'écart type. Les triangles représentent les valeurs relevées de 1 à 5 g chez un asthmatique.

L'expérience portant sur cinq sujets normaux, ne montre aucune différence significative, au seuil de 5 % de ces résistances jusqu'à 6 g. Il faut attendre 7 g pour observer leur accroissement.

Par contre, chez un sujet présentant des signes d'obstruction spasmodique (asthme bronchique) et dont la résistance au sol est supérieure à la norme, on observe une augmentation, même pour des taux faibles d'accélération (résistance doublée pour 5 g).

Il se confirme donc qu'il est difficile de relier la compression bronchique (syndrome obstructif) à la compression thoraco-abdominale (syndrome restrictif). Le seuil de compression bronchique est élevé chez le sujet normal. Il est situé bien au-dessus du taux de 4 g pour lequel Cherniak et coll. ([1]), ([5]) ont surtout étudié les effets respiratoires des accélérations.

Le syndrome obstructif au cours des accélérations transverses est absent ou mineur pour des accélérations de quelques g. On peut le rendre apparent en utilisant comme sujet l'asthmatique. Il ne semble pas comparable en intensité au syndrome restrictif dominant.

En conclusion, il semble légitime d'admettre une certaine dissociation entre les deux phénomènes ventilatoires supposés similaires, rencontrés d'une part, au cours des accélérations transverses et d'autre part, dans la respiration sous pression négative.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) N. S. CHERNIAK, A. J. HYDE et F. W. ZECHMAN, *J. Appl. Physiol.*, 14, 1959, p. 510-516.

(2) CH. JACQUEMIN, *Arch. Bio. Thermo. Climat.*, 3, 1958, p. 85-100.

(3) CH. JACQUEMIN et P. VARÈNE, 17e *Aérospace Médical Panel*, Lisbonne, 10-14 avril 1961.

(4) A. B. OTIS et D. F. PROCTOR, *Amer. J. Physiol.*, 152, 1948, p. 106-112.

(5) J. F. WATSON, N. S. CHERNIAK et F. Z. ZECHMAN, *J. Clin. Invest.*, 39, 1960, p. 1737-1743.

PHYSIOLOGIE. — *Actions des implants uniques ou multiples d'hypothalamus total sur le déclenchement de la maturité ovarienne chez la Ratte surrénalectomisée.* Note (*) de MM. **Vincent Donnet**, **Jacques-Michel Chevalier**, **Michel Jacquin** et Mlle **Andrée Pruneyre**, présentée par M. Léon Binet.

L'ouverture du vagin peut, dans certaines circonstances expérimentales s'effectuer chez la Ratte impubère *ovariectomisée.*

Ce phénomène est sous la dépendance du fonctionnement surrénal [1]. C'est la raison pour laquelle il nous a paru intéressant de préciser, à titre de comparaison [2], les effets des transplants hypothalamiques chez la femelle surrénalectomisée.

Résultats. — Suivant le plan adopté dans la Note précédente [2] nous envisagerons successivement plusieurs cas.

1° *Implants uniques* (15 animaux). — Des effets différents peuvent être enregistrés suivant que la surrénalectomie a été pratiquée chez des animaux dont l'âge est inférieur ou supérieur à 32-34 jours.

Dans le premier cas, le vagin s'ouvre, comme chez les surrénalectomisés sans implant, à une période tardive : rarement avant 60 jours, plus souvent à 70, 85 et même 102 jours.

Dans le deuxième cas, par contre, l'ouverture vaginale est relativement rapide : 3 à 4 jours après l'implant.

Mais quelles que soient les conditions expérimentales la maturité sexuelle ne survient jamais avant le 120e jour, encore faut-il signaler que les cycles sont irréguliers et présentent souvent des périodes plus ou moins longues de dioestrus.

Enfin, la mortalité de ces animaux est notable.

2° *Implants isolés quotidiens.* — Ils ont été répétés 5 jours consécutifs sur 42 femelles. La mortalité y est plus grande encore : 26 rattes sont mortes dans des délais variables, souvent très courts.

Sur les animaux restants, le vagin s'est ouvert respectivement à 65, 70, 79, 82, 95, 103 et 112 jours; chez une seule au 42e jour.

Toutes ont présenté des frottis vaginaux d'abord hypotrophiques puis virant au dioestrus. Ce n'est que vers le 130e jour que s'installent, là aussi, des cycles atypiques avec dioestrus intercalaire.

Ainsi, contrairement à ce que nous avons décrit chez la Ratte normale, les implants isolés répétés paraissent, ici, être dénués de toute action.

3° *Implants multiples simultanés.* — L'expérimentation a porté sur 14 animaux.

Dix rattes formant un premier groupe reçurent deux ou trois implants. L'ouverture vaginale est survenue entre 48 h et 7 jours. Actuellement, âgées de 135 jours, elles sont en état de dioestrus permanent, malgré l'ébauche, vers le 120° jour d'un cycle par ailleurs anarchique.

La deuxième série de quatre rattes, surrénalectomisées à l'âge de 40 jours, reçurent chacune cinq implants d'hypothalamus. L'ouverture du vagin s'est faite en 24 h, mais toutes durent être sacrifiées à 70 jours dans un état presque cachectique.

COMMENTAIRES. — Plusieurs points méritent d'être pris en considération.

1° La mortalité rencontrée chez les rattes surrénalectomisées à la suite d'implants hypothalamiques est très élevée. Si le déterminisme de la mort paraît complexe, cette évolution mortelle n'en contraste pas moins avec le comportement des femelles normales.

2° Les dates d'ouverture vaginale après implants uniques varient suivant que la surrénalectomie est faite avant ou après la période de 32 à 24 jours. Tardive dans le premier cas, elle est assez rapide dans le deuxième; ces faits paraissent correspondre à une étape évolutive dans la vie de la Ratte.

Mais quels que soient le mode et le nombre d'implants, la maturité ovarienne est toujours lointaine et les cycles demeurent atypiques, entrecoupés de longues périodes de dioestrus.

3° La réaction vaginale de type ovarien qui apparaît chez la Ratte normale quelques jours après l'implantation d'hypothalamus ne s'observe jamais chez la femelle surrénalectomisée.

Les rattes surrénalectomisées implantées se comportent comme des surrénalectomisées sans implants.

4° Cette réaction vaginale de type ovarien étant susceptible d'intervenir chez les rattes *ovariectomisées* met une fois encore l'accent sur la surrénale comme source éventuelle d'hormones responsables. En outre, la comparaison de l'évolution des rattes normales et surrénalectomisées après transplants hypothalamiques, invite à conclure à la nécessité absolue de la présence surrénalienne pour *déclencher* la maturité de l'ovaire et confirme le rôle prééminent du cortex dans le maintien du fonctionnement de la gonade (³).

(*) Séance du 29 mai 1961.

(¹) Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

(²) *Voir* V. DONNET, J.-M. CHEVALIER, J.-C. DUFLOT et A. PRUNEYRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3490.

(³) Ces rattes présentaient un bon état général et la plupart étaient soumises à un régime salé. De plus, tous les animaux surrénalectomisés recevaient le jour de l'intervention une dose unique de DOCA.

(Laboratoire de Médecine expérimentale, Faculté de Médecine, Marseille.)

NUTRITION. — *Résultats préliminaires relatifs à la valeur nutritionnelle des triènes conjugués.* Note (*) de Mme **Jeanine Raulin** et Mlle **Claude Loriette** (1), présentée par M. Maurice Fontaine.

La présence de triènes conjugués diminue légèrement la digestibilité de l'huile d'arachide et son efficacité nutritionnelle pour le Rat. Par ailleurs, les spectres ultraviolets et infrarouges montrent que les triènes conjugués à liaisons éthyléniques trans peuvent s'incorporer aux lipides de réserve.

Le traitement des huiles alimentaires par des terres à foulon fortement acides réduit le taux des peroxydes, mais entraîne la formation de triènes conjugués et l'isomérisation trans des liaisons éthyléniques. Dans les huiles de consommation courante le taux des triènes varie de 0,2 à 0,7 %. Il était intéressant de savoir dans quelle mesure l'efficacité nutritionnelle des huiles pouvait être affectée par la présence de ces constituants. C'est le problème dont nous avons commencé l'étude expérimentale. L'expérience initiale porte sur 96 rats (Wistar WAG) des deux sexes répartis en lots, différant par la nature des lipides du régime qui contient 20 % d'huile, 30 % de caséine, 43 % de sucre, 5 % de mélange salin et un large apport vitaminique. Les huiles utilisées sont les suivantes :

Lot A : Huile d'arachide de première pression à froid.

Lot AC : Huile d'arachide raffinée contenant 0,4 % de triènes conjugués.

Lot ACC : Huile d'arachide raffinée enrichie de 3 % d'acide éléostéarique par addition d'huile de bois de Chine.

Croissance pondérale. — Le tableau I résume nos observations.

Tableau I.

Croissance et mortalité.

	Mâles (144 jours).		Femelles (74 jours).	
Lots.	Gain de poids (g/rat/jour).	Mortalité (%).	Gain de poids (g/rat/jour).	Mortalité (%).
A	2,22	0	1,95	0
AC	2,16	6	1,86	0
ACC	2,07	0	1,78	0

Les triènes conjugués ont un effet légèrement dépressif sur la croissance : par rapport au lot A, le lot AC présente un déficit moyen de 5 % pour les femelles et de 3 % pour les mâles; dans le lot ACC ce déficit atteint 9 % pour les femelles et 7 % pour les mâles. Ces triènes ne semblent avoir aucune incidence sur la mortalité.

Digestibilité et efficacité des lipides. — Le tableau II indique la valeur des coefficients d'utilisation digestive (C. U. D.) et d'utilisation métabolique (C. E. L.) des lipides; ce dernier coefficient, dit d'efficacité lipidique, exprime le gain de poids par gramme de lipides ingéré.

TABLEAU II.

Digestibilité et efficacité.

Lots.	C. U. D. (*) (mâles).	C. E. L. (**). Mâles.	Femelles.
A	92,8	1,21	0,74
AC	91,4	1,02	0,68
ACC	90,4	0,81	0,70

(*) Déterminés au cours des 14 premiers jours.
(**) Déterminés au cours de 74 jours (femelles), 144 jours (mâles).

La présence de triènes conjugués, qui diminue légèrement la digestibilité des lipides, a un effet plus sensible sur leur efficacité pour la croissance : chez les mâles et par rapport au lot A, la chute du C. E. L. est de 16 % environ avec le lot AC et de 33 % avec le lot ACC.

COEFFICIENTS BIOMÉTRIQUES. — Il est difficile d'interpréter les légères variations des coefficients biométriques du foie, de la rate et des reins. Par contre, on note une influence très nette des triènes conjugués sur l'abondance des réserves grasses. Par rapport au lot A et pour un même poids vif, la diminution des graisses périrénales et périgénitales est de 9 % dans le lot AC et de 19 % dans le lot ACC.

ANALYSES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES. — La caractérisation des triènes conjugués et des isomères trans au sein des lipides corporels met en œuvre les méthodes suivantes : extraction à froid des lipides par la méthode de Bligh et Dyer [méthanol-chroroforme ([2])], analyse en spectrophotométrie ultraviolet et infrarouge. Un rat mâle de chaque série a été sacrifié périodiquement entre le 1er et le 155e jour d'expérience. Voici les principaux résultats de l'étude des graisses périrénales et périgénitales.

Spectres ultraviolets. — Chez tous les animaux du lot ACC (huile enrichie en triènes) et dès le 18e jour d'expérience on caractérise la présence de triènes conjugués à des taux inférieurs à 0,1 % dans les graisses de réserve. Par contre, les spectres sont identiques pour les graisses du lot AC (huile raffinée) et du lot A (huile de première pression).

Spectres infrarouges. — Les faits sont d'autant plus nets que le sacrifice est plus tardif. Dans le lot ACC, on observe dès le 18e jour la présence d'une bande à 10,15-10,20 μ dans les graisses de réserve; à partir du 69e jour, on note l'apparition de deux autres bandes situées à 10,35 et 10,55 μ. Dans la série AC, ce n'est qu'au 94e jour qu'on trouve une bande à 10,15 μ. Dans la série A, on ne trouve jamais de bandes caractéristiques des acides gras à liaisons éthyléniques trans.

Nos recherches se poursuivent. Dans leur état actuel, les premières conclusions sont les suivantes.

La présence de triènes conjugués dans la ration retentit surtout sur l'abondance des graisses de réserve et cette action, jointe à une moins

bonne digestibilité des lipides, peut rendre compte de la légère diminution de la vitesse de croissance observée dans les lots recevant de l'huile d'arachide raffinée et surtout de l'huile raffinée enrichie en acide éléostéarique. Les analyses en spectrophotométrie ultraviolette et infrarouge montrent que les triènes conjugués et les isomères trans des acides gras polyéthyléniques peuvent s'incorporer aux graisses périrénales et périgénitales. Ce transfert aux lipides de l'organisme, de faible amplitude dans nos conditions expérimentales, se retrouve de façon constante et s'affirme avec le temps.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) Avec la collaboration technique de Mme R. Cazes, Mlles N'Guyen Thi Thê, D. Saget et M. Grandjean.

(2) E. G. Bligh et W. J. Dyer, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 1959, p. 911-917.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition et Laboratoire de Chimie macromoléculaire, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE COMPARÉE. — *Maturation sexuelle de l'Anguille mâle en eau douce.* Note (*) de Mlle **Madeleine Olivereau**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La maturité sexuelle de l'Anguille ♂ peut être atteinte en eau douce, à 20°C après un traitement de 40 à 65 jours par l'hormone thyréotrope (TSH). Les modifications histologiques de quelques glandes endocrines sont brièvement décrites. On discute le rôle des hormones gonadotropes contaminant la préparation de TSH utilisée, toutefois la différenciation des cellules gonadotropes de l'hypophyse paraît jouer un rôle important dans le déroulement de ce processus.

La maturation sexuelle de l'Anguille ♂ peut être obtenue en eau de mer à 23°C par injection de prolans [1] dont l'action ne paraît pas s'exercer directement sur la gonade car il faut attendre trois à quatre semaines après la dernière injection pour obtenir l'émission spermatique. Dans l'adénohypophyse, la différenciation simultanée de petites cellules presque chromophobes en cellules gonadotropes β et γ [2], [3] représente une des étapes de cette réaction complexe. Or, on admet généralement chez les Mammifères que l'administration de gonadotrophines entraîne une réduction de l'activité hypophysaire. Un chaînon neuro-endocrinien hypothalamique semble précéder le relais hypophysaire, le neurosécrétat neurohypophysaire étant raréfié chez l'Anguille mûre [2].

Six Anguilles ♂ argentées (22 à 45 g), maintenues en eau douce aérée à 20 °C, sont injectées de TSH [20] pendant 3, 6 et 9 jours (2,5 U.USP/jour) et 35 jours (12 injections quotidiennes, puis trois injections par semaine; dose totale, 57,5 U. USP). L'autopsie de ce dernier animal révèle une stimulation testiculaire importante confirmée histologiquement (RGS = 1,1) [4].

Vingt-deux Anguilles ♂ argentées (38 à 74 g) sont alors injectées quotidiennement ou tous les deux jours avec 0,5 ou 1 mg de TSH; deux d'entre elles reçoivent 21 injections, puis restent sans traitement pendant 20 jours avant d'être sacrifiées. Les témoins reçoivent des injections de sérum physiologique.

Les huit Anguilles examinées au cours de la première quinzaine du traitement (dose totale de TSH inférieure à 32,5 U) montrent une stimulation testiculaire notable, débutant dans la région antérieure. Les organes de Syrski perdent leur translucidité, augmentent d'épaisseur, leur vascularisation s'accroît. Cette activation est plus marquée chez les deux Anguilles recevant 50 U en 41 ou 43 jours, et se retrouve chez celles traitées pendant 21 jours (52,5 U) puis conservées sans injection. Cependant, le processus de stimulation ne s'est pas étendu à l'ensemble du tissu testiculaire.

Parmi les dix autres Anguilles traitées, neuf sont arrivées à maturité sexuelle. Avec un traitement quotidien, la dose minimale active est de

60 U répartie en une durée totale de 40 jours. Si les injections ne sont faites que trois fois par semaine, la dose effective reste voisine de 70 U, la durée de l'expérience atteint alors 66 à 67 jours. Un seul animal ayant reçu 100 U en 90 jours est resté réfractaire à ce traitement.

On note simultanément une mélanogenèse et la formation de mélanocytes dans les nageoires pectorales, l'assombrissement des régions dorsale, périanale, céphalique, l'agrandissement du diamètre oculaire, une exophtalmie notable. Les Anguilles, initialement très agitées lors des injections, acquièrent progressivement une certaine asthénie et paraissent rechercher les zones les moins éclairées de l'aquarium. La stimulation de la thyroïde est extrêmement marquée, réaction intense à 20° contrastant avec la faible réponse obtenue à 7°C avec la même TSH ([5]). L'interrénal est hypertrophié; dans sept cas sur neuf, l'hypertrophie des corpuscules de Stannius est macroscopiquement visible, leur structure folliculaire évolue vers celle de cordons anastomosés. Le foie s'enrichit en lipides et s'appauvrit en glycogène. Entre les lobules bourrés de spermatozoïdes, quelques amas de cellules ont un gros noyau et des granulations lipidiques et phospholipidiques; il semble qu'ils constituent le tissu interstitiel de la gonade. Précisons que la spermatogenèse existe dans des testicules de poids très différents (RGS variant de 1,5 à 8,22).

On sait que les TSH les plus purifiées (Armour, Parke-Davis, Schering) sont assez fortement contaminées par les hormones gonadotropes, en particulier LH ([6]), ([7]), ([8]) et provoquent une légère stimulation testiculaire chez *Fundulus heteroclitus* hypophysectomisé ([9]), ([10]). La TSH Organon active également le développement ovarien de l'Anguille en eau de mer ([11]). TSH et les substances contaminantes agissent-elles directement sur le testicule de l'Anguille? Seule la répétition de ces expériences sur l'animal hypophysectomisé permettrait de répondre définitivement à cette question. Cependant l'examen de l'hypophyse montre qu'elle réagit à ce traitement : les cellules gonadotropes augmentent de taille, se multiplient par mitoses, se chargent de granulations; elles paraissent douées d'une activité importante et il est possible d'identifier les deux types β (FSH) et γ (LH) déjà décrits ([3]), les cellules γ prédominant. Ces modifications histologiques et histochimiques seront décrites en détail ultérieurement ainsi que la stimulation hypophyso-génitale notable après 21 injections, mais insuffisante pour que la spermatogenèse se réalise dans tous les lobules. Un chaînon hypothalamique semble très probable, peut-être en relation avec une stimulation nerveuse liée à l'excitation initiale des animaux déjà soulignée chez la ♀ ([12]). On sait d'ailleurs que l'injection d'adrénaline active la maturation sexuelle chez *Salmo salar* L. par un mécanisme encore peu connu ([13]).

Il semble que cette maturation sexuelle n'est pas due uniquement aux traces de LH et FSH présentes dans la TSH injectée, mais à l'interaction de plusieurs facteurs, le rôle des hormones gonadotropes élaborées par

l'hypophyse, après sa différenciation cellulaire, paraissant important. Que la stimulation thyroïdienne intervienne également ([14]), ([15]) reste possible. Cependant, l'immersion d'Anguilles dans une solution de thyroxine pendant 45 jours entraîne une régression des cellules TSH de l'hypophyse sans différenciation des éléments gonadotropes, et le testicule ne subit aucune activation ([16]). La production accrue d'hormones thyroïdiennes n'est vraisemblablement pas le facteur primordial de cette maturation. De même, la sécrétion probablement persistante d'une TSH active par l'hypophyse après radiothyroïdectomie ([17]), malgré son faible taux dans la glande et son absence dans le plasma ([18]) n'exerce aucun effet apparent sur les organes de Syrski.

Soulignons que les modifications physiologiques, tant biochimiques qu'histologiques, qui accompagnent le passage de l'Anguille d'eau douce en eau de mer ([19]) et le déploiement d'une forte activité motrice lors de la migration thalassotoque ne constituent pas une préparation absolument indispensable à l'apparition de la maturité sexuelle; celle-ci peut être observée chez des Anguilles mâles conservées exclusivement en eau douce et sans courant. Il est probable qu'un traitement par les prolans effectué en eau douce entraînerait une maturation des gonades identique à celle obtenue en eau de mer.

(*) Séance du 29 mai 1961.

([1]) M. Fontaine, *Comptes rendus*, 102, 1936, p. 1312.
([2]) M. Olivereau, *J. Physiol.*, 52, 1960, p. 181-182.
([3]) M. Olivereau et M. Herlant, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 706-709.
([4]) RGS = Rapport gono-somatique. Poids des gonades × 100/Poids du corps.
([5]) M. Olivereau, *Arch. Anat. micr. Morphol. exper.*, 44, 1955, p. 236-264.
([6]) M. Sonenberg et W. Donaldson, Communications personnelles.
([7]) M. Sonenberg et W. L. Money, *Endocrinology*, 61, 1957, p. 12-19 et *Ann. New-York Acad. Sc.*, 86, 1960, p. 625-646.
([8]) K. Yano, K. Morishita et S. Töjö, *Folia Endocrinol. Jap.*, 35, 1960, p. 1227-1234.
([9]) G. E. Pickford, *Endocrinology*, 55, 1954, p. 589-592.
([10]) A. Slicher, *Bull. Bingham Ocean. Coll.*, 17, n° 3, 1961.
([11]) M. Fontaine, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1258.
([12]) P. J. Gineste, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 551-552.
([13]) L. Strand, *New York Fish a. Game J.*, 5, 1958, p. 84-93.
([14]) N. Étienne, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 41-44.
([15]) J. Leloup, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 516-517.
([16]) M. Olivereau, *C. R. Assoc. Anatomistes*, Strasbourg, 1960.
([17]) M. Olivereau, résultats non publiés.
([18]) Y. A. Fontaine, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2538-2541.
([19]) O. Callamand, *Ann. Inst. Océan.*, 21, 1943, p. 361-440.
([20]) TSH Parke-Davis (Detroit), lot Rx 50 P 4 titrant 2,5 U. USP/mg et lot Rx 494 (El 8) titrant approximativement 5 U. USP/mg.

(Laboratoire de Physiologie de l'Institut Océanographique, Paris.)

BIOLOGIE. — *Recherches sur le déterminisme des genèses de pigments chez le Phasme,* Carausius morosus. Note de Mme **Marie Raabe**, présentée par M. Louis Fage.

L'adaptation chromatique morphologique semble être essentiellement contrôlée, chez le Phasme, par les *corpora allata* qui interviennent dans la genèse des pigments verts et noirs.

Comme divers Insectes, le Phasme, *Carausius morosus*, peut adapter sa coloration à celle du milieu ambiant grâce à sa capacité d'élaborer des pigments hypodermiques diversement colorés [brun noir (ommochromes), rouge orangé (caroténoïdes), vert (insectoverdine) et blanc]. Des recherches antérieures, portant sur quelques espèces, ont montré la participation des différents facteurs endocriniens de l'Insecte dans ces phénomènes de genèses pigmentaires.

Les recherches de P. et L. Joly sur les Acridiens (1) ont mis en évidence le rôle important joué par les *corpora allata* dans la genèse des pigments verts. Chez les Lépidoptères, Buckmann (2) a montré que la formation des ommochromes brun noir de la chenille de *Cerula vinula* est commandée par l'hormone de mue; mais Hidaka a provoqué le brunissement des pupes de *Papilio* par l'implantation du complexe formé par le cerveau, le ganglion sous-œsophagien et le ganglion prothoracique, ce qui implique l'intervention d'un facteur tout différent qui pourrait s'identifier à la substance du système nerveux central qui intervient dans la régulation des mouvements de pigments (Dupont-Raabe) (4). Par ailleurs Pfugfelder (5) a noté chez *Carausius* l'apparition de taches noires et blanches après implantation des *corpora allata* et L'Helias (6), sur cette même espèce, a reporté l'intervention dans la pigmentation de chacun des éléments du complexe rétrocérébral.

J'ai repris cette étude sur *Carausius* recherchant par des expériences d'ablation, d'implantation et d'injection d'extraits, effectuées sur des animaux des trois types pigmentaires les plus contrastés (noir, beige et vert), à des moments variés de l'intermue et du cycle de développement, le rôle joué par chacune des formations endocrines de l'Insecte. Les résultats obtenus sont les suivants :

Ni les substances chromactives du système nerveux central et des *corpora cardiaca*, ni les facteurs prothoracotropes du cerveau et des *corpora cardiaca* ne semblent intervenir dans les genèses de pigments. L'ablation des *corpora cardiaca*, sans effet sur les animaux noirs, induit la transformation des animaux verts en beiges gris par destruction du pigment vert et genèse de quantités plus ou moins fortes de pigment noir. Ceci n'est cependant pas une preuve d'un rôle joué par les *corpora cardiaca* dans les genèses de pigment car, comme le signalait Pflugfelder, on obtient le même résultat après une section des nerfs des *corpora cardiaca allata.* L'ablation des *corpora cardiaca* n'intervient qu'en raison de l'interruption de l'innervation des *corpora allata* qu'elle entraîne nécessairement.

Le rôle joué par les *corpora allata* dans le déterminisme des genèses pigmentaires est très important. Leur ablation chez des animaux verts détermine la disparition complète et rapide des pigments verts et l'adoption d'une livrée d'une couleur située entre le beige et le brun très clair (les résultats sont les mêmes si l'on effectue l'ablation couplée des *corpora allata* et *cardiaca*).

Si l'on opère des animaux très jeunes, du 2e ou du 1er stade larvaire, la disparition du pigment vert est beaucoup plus lente. De plus, si des animaux élevés dans des conditions favorisant la genèse des pigments verts sont opérés le jour même de leur éclosion, c'est-à-dire avant d'avoir pris la coloration verte, celle-ci se développe néanmoins malgré l'absence des *corpora allata* et l'on observe seulement après un temps assez long (60 jours) la régression du pigment vert et l'apparition de la livrée beige typique. Ce résultat qui semble paradoxal peut s'expliquer assez facilement si l'on envisage les répercussions de cette intervention sur le développement. En effet, l'ablation des *corpora allata* d'animaux ayant atteint le stade 3 conduit à l'obtention d'imagos anticipés au stade suivant, mais lorsque cette opération est pratiquée sur des stades plus jeunes, l'animal fait une à deux mues juvéniles avant de faire la mue imaginale anticipée. Il semble donc, du point de vue du développement comme du point de vue de la coloration, qu'une quantité importante d'hormone des *corpora allata* est présente dans le sang aux stades jeunes, ce qui fait que la carence d'hormone causée par l'absence des *corpora allata* ne se révèle qu'après un certain temps. Les expériences effectuées le jour même de l'éclosion semblent indiquer, de plus, que la sécrétion dans le sang pourrait se produire avant que l'éclosion ait eu lieu. Le parallélisme des résultats concernant la croissance et la pigmentation font penser qu'il pourrait s'agir du même facteur, l'hormone juvénile.

On a signalé plus haut que la section des nerfs des *corpora allata* entraîne la transformation de la livrée verte en livrée beige grise. Ce résultat pourrait, si on l'interprétait comme un arrêt du fonctionnement des *corpora allata*, cadrer parfaitement avec les résultats obtenus après l'ablation de ces organes, d'autant plus que cette dernière opération, lorsqu'elle est pratiquée sur des animaux noirs ou beige gris, n'induit pas la disparition des pigments noirs. Cependant les expériences d'implantation des *corpora allata* montrent qu'il n'en est pas ainsi car, au lieu de produire la formation de pigments verts, comme cela a lieu chez les Acridiens et comme on aurait pu s'y attendre, ces interventions induisent la formation de pigments noirs et la destruction des pigments verts.

On pourrait penser que cet effet est indirect et résulte de l'activation, par les *corpora allata* surnuméraires, d'une autre formation conditionnant la genèse des pigments noirs. Effectivement, les implantations de glandes ventrales ou péricardiales donnent généralement le même résultat, c'est-à-dire le noircissement des Insectes. Une expérience tendant à prouver la validité de cette hypothèse conduit cependant à la rejeter. En effet, si l'implantation des glandes ventrales est faite sur des animaux privés de *corpora allata*, on n'obtient plus le noircissement mais la livrée beige typique des animaux privés de *corpora allata*.

On doit donc admettre que la genèse de pigments noirs obtenue par l'implantation des glandes ventrales ou péricardiales est un effet indirect dû à une stimulation qu'effectuent ces glandes sur les *corpora allata*.

Dans certains cas d'ailleurs cette stimulation fait défaut et peut être remplacée par une influence inhibitrice qui se manifeste par l'apparition d'imagos anticipés par carence d'hormone juvénile; le noircissement des animaux est alors faible ou nul.

Il semble donc, en conclusion, que ce sont les *corpora allata* qui commandent à la fois la genèse des pigments verts et celle des pigments noirs, ce qu'il semble difficile d'expliquer autrement que par l'existence de deux modalités différentes de fonctionnement de ces organes ou par l'intervention de deux principes distincts élaborés par eux.

(1) *Ann. Biol.*, 34, 1958, p. 97-118.
(2) *Naturwiss.*, 2, 1956, p. 43-44.
(3) *Ann. Zool. Japan*, 29, 1956, p. 69-74.
(4) *Ann. Biol.*, 32, 1956, p. 247-282.
(5) *Verh. Deutsch, Zool. Ges.*, 40, 1938, p. 127-137.
(6) *Ann. Biol.*, 32, 1956, p. 203-219.

BIOLOGIE MARINE. — *Survie en culture* in vitro *de divers organes d'Invertébrés marins adultes.* Note de M. **Philippe Sengel**, présentée par M. Robert Courrier.

Une méthode simple de culture *in vitro* permet la survie et le maintien des structures de divers organes de deux Invertébrés marins adultes (*Barnea candida* et *Ciona intestinalis*).

Les méthodes de culture d'organes de Vertébrés, en particulier la technique élaborée par Ét. Wolff et K. Haffen (1), se sont montrées remarquablement utiles et fécondes dans l'étude de nombreux problèmes de morphogenèse et de physiologie expérimentales.

La biologie des Invertébrés marins pose un grand nombre de questions auxquelles une méthode appropriée de culture d'organes permettrait de répondre. C'est pour cette raison que j'ai tenté de mettre au point une méthode de culture adaptée aux organes des Invertébrés marins.

Depuis les travaux de H. V. Wilson (2), L. Loeb (3), E. Fauré-Fremiet (4) et P. S. Galtsoff (5), divers auteurs ont cultivé avec succès des cellules et des tissus de mainte classe d'Invertébrés marins. Récemment, C. Vago et S. Chastang (6) ont décrit une technique permettant la culture de tissus d'huîtres. Quant au maintien d'organes entiers *in vitro*, il convient de citer les explantations de muscles de divers Crustacés Décapodes effectuées par C. F. A. Pantin (7).

J'ai explanté des fragments de lamelle branchiale et des diverticules intestinaux de *Barnea candida* L. (Mollusque Bivalve), l'ovaire et l'organe cardio-péricardique de *Ciona intestinalis* Fleming (Tunicier Ascidiacé). Les organes ont été prélevés sur des animaux jeunes, n'ayant pas encore atteint leur maturité sexuelle.

Les deux milieux utilisés ont la composition suivante :

1° *Milieu M :*

Gélose à 1 % dans le liquide de Gey	7 gouttes
Eau de mer filtrée stérile pénicillinée à 50 U/ml.........	6 »

Explication des figures.

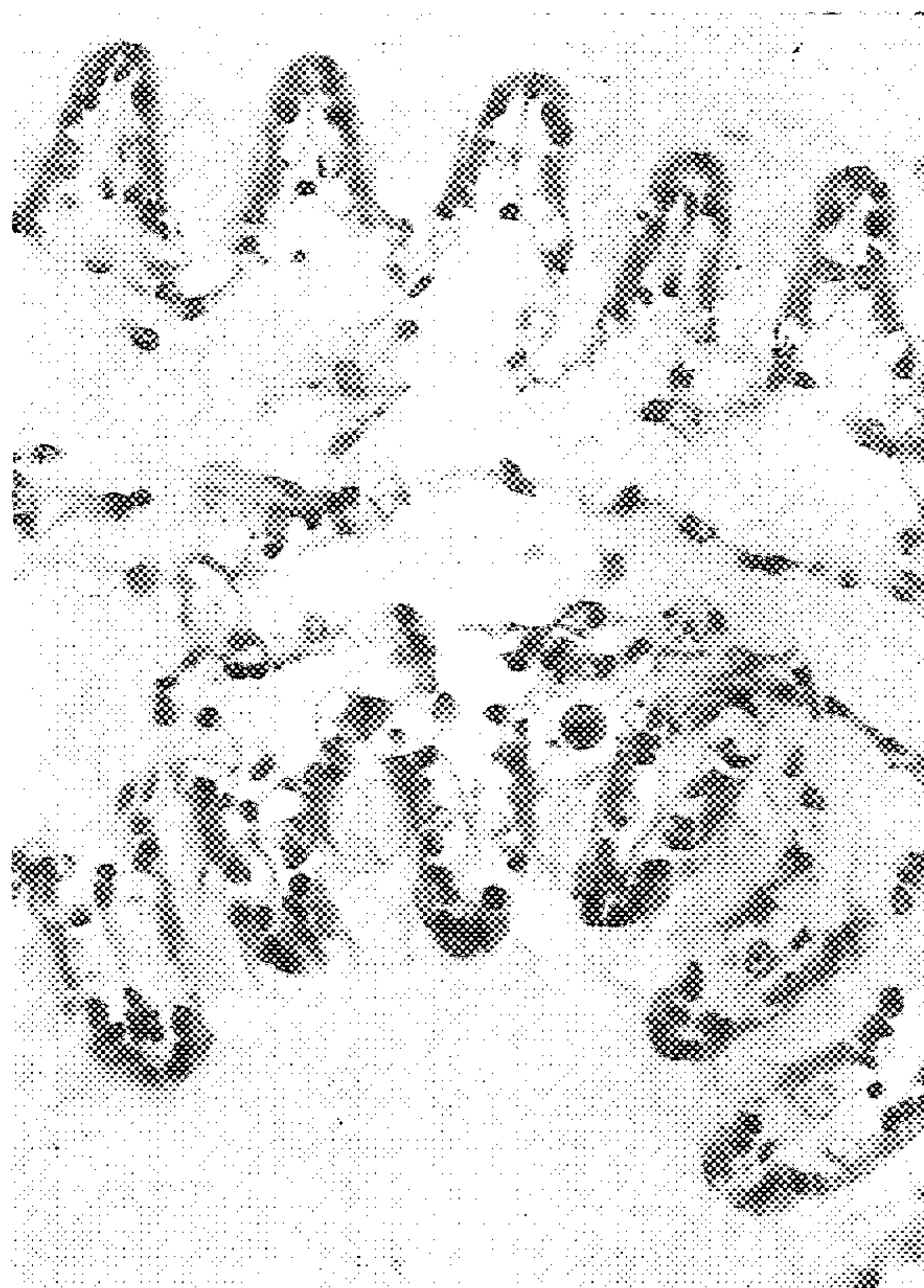
Fig. 1. — *Barnea candida.* Fragment de lamelle branchiale avant l'explantation. (G × 530.)

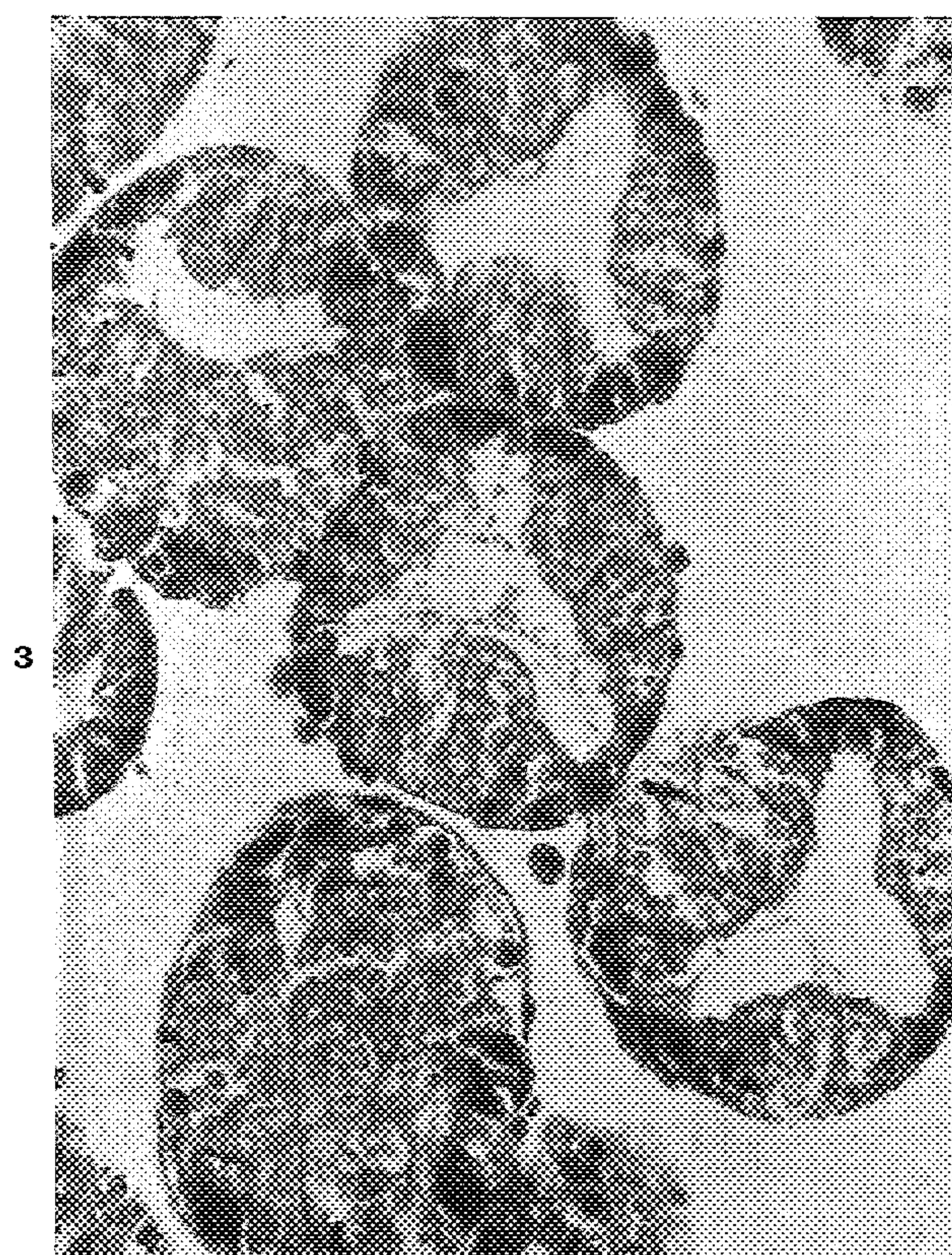
Fig. 2. — *B. candida.* Fragment de lamelle branchiale après sept jours d'explantation sur le milieu M. On note une diminution du nombre des cellules ciliées dans les filaments. (G × 530.)

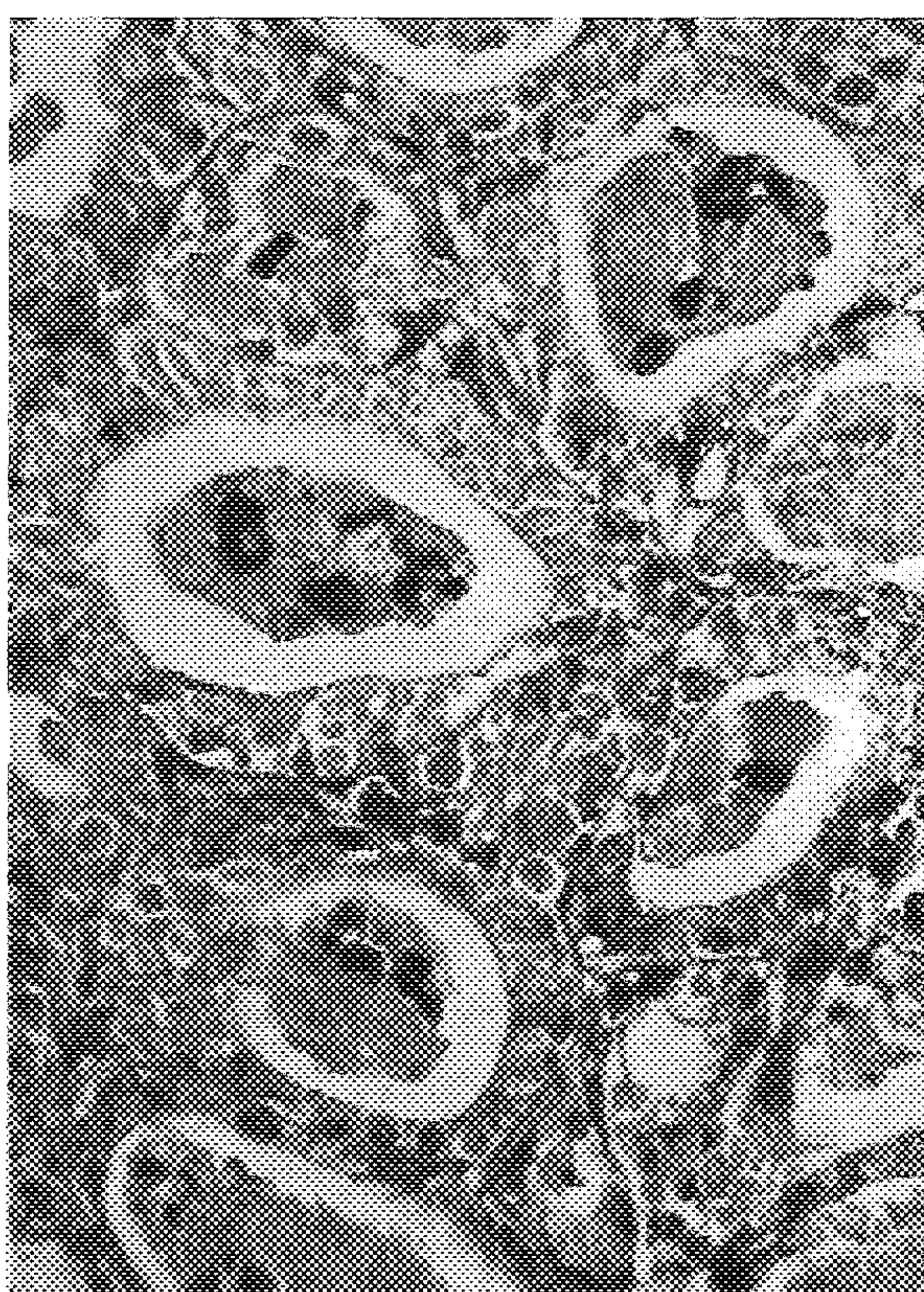
Fig. 3. — *B. candida.* Tubules digestifs des diverticules intestinaux avant l'explantation. (G × 530.)

Fig. 4. — *B. candida.* Tubules digestifs après sept jours de culture sur le milieu M. Les cryptes ont disparu; d'importantes masses de matière anhiste et de débris cellulaires remplissent la lumière des tubules. (G × 530.)

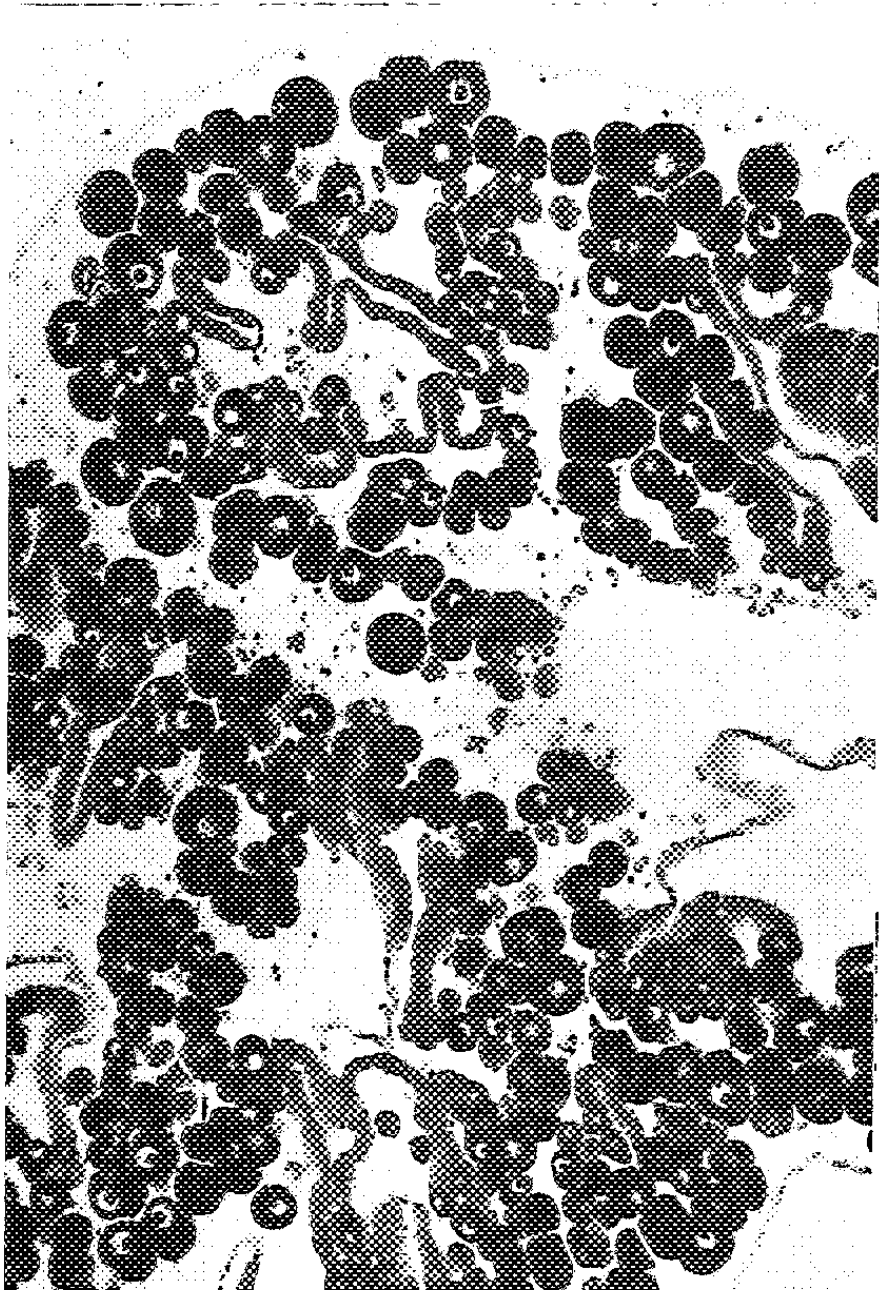
1 

 2

3 

 4

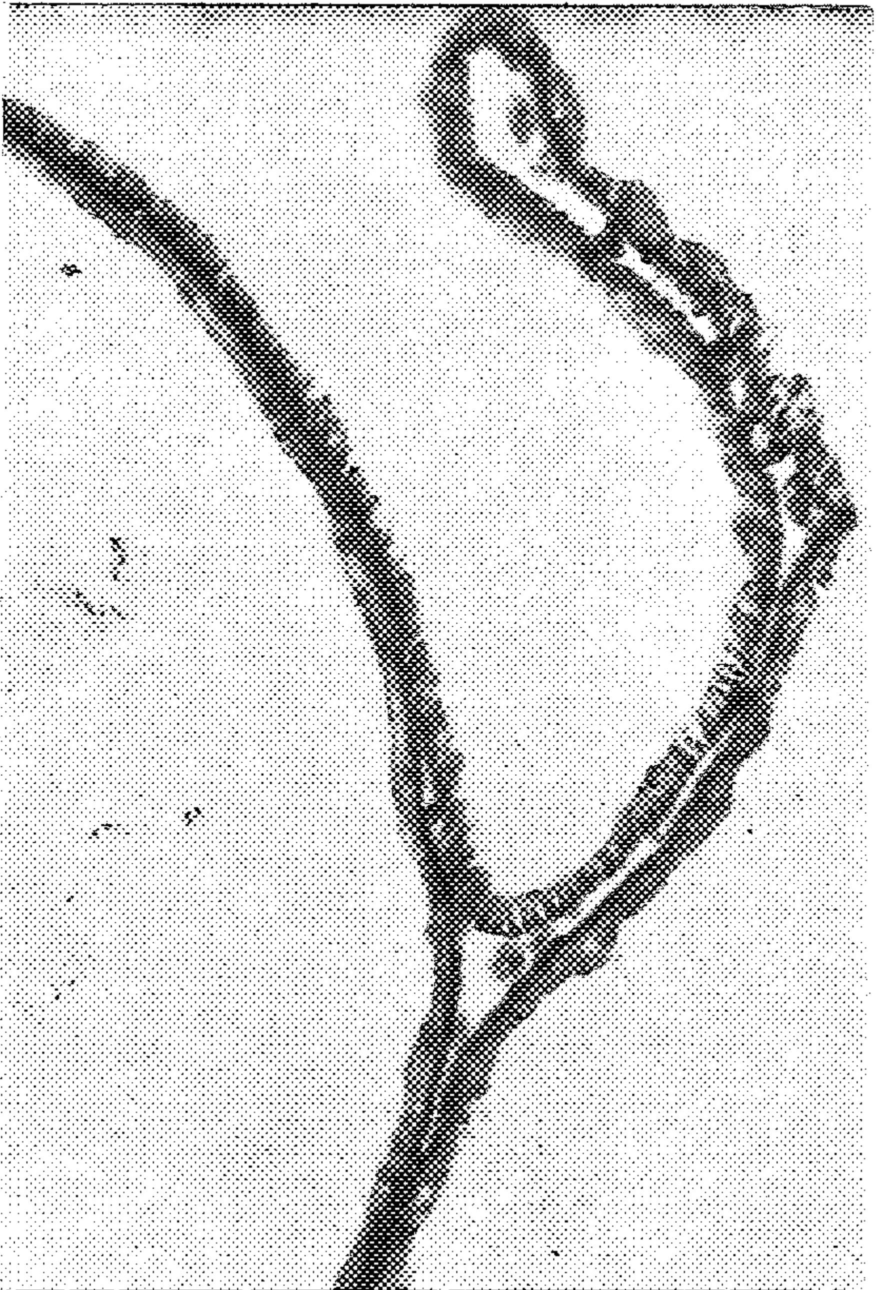
5

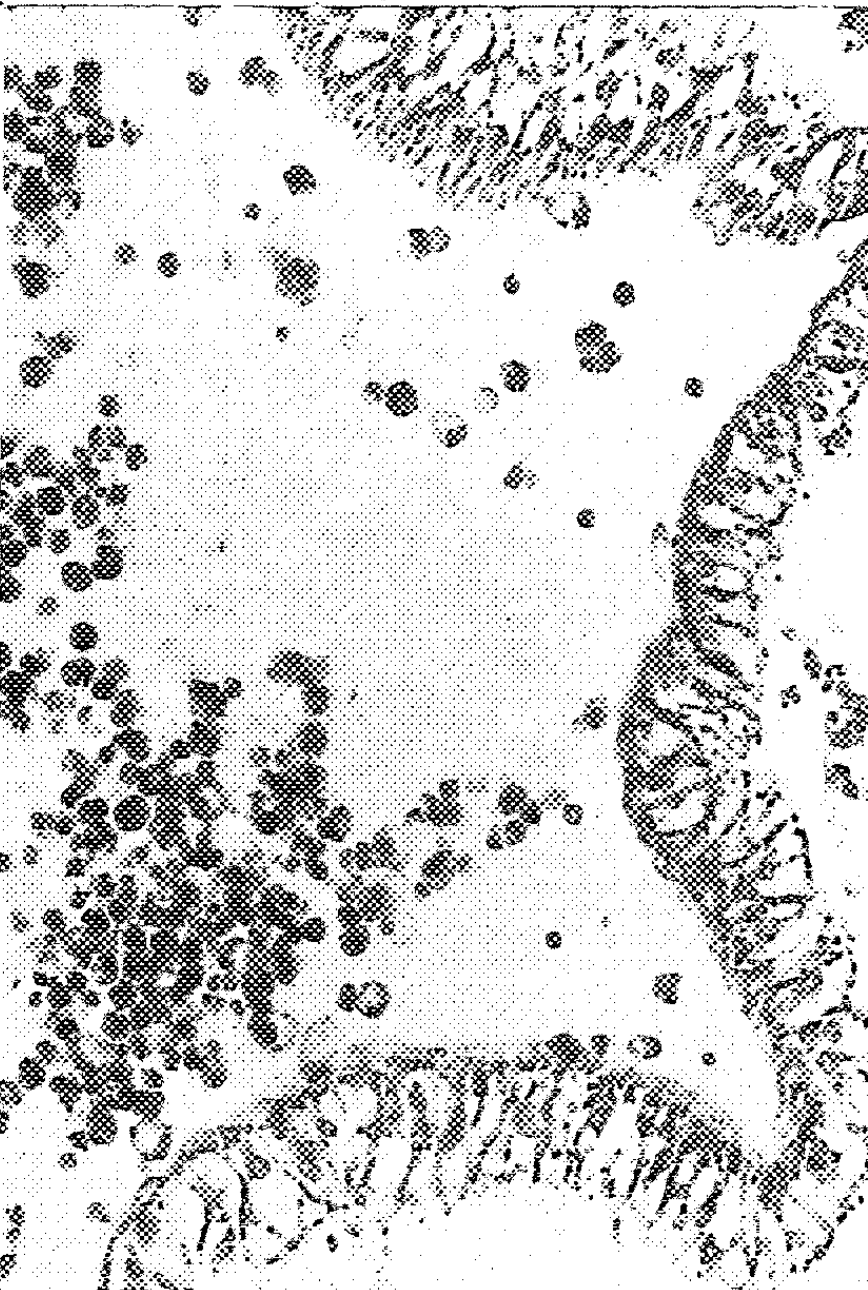




6

7





8

Fig. 5. — *Ciona intestinalis*. Ovaire immature avant l'explantation. (G × 145.)

Fig. 6. — *C. intestinalis*. Ovaire immature après sept jours d'explantation sur le milieu M. Tassement des ovocytes. (G × 145.)

Fig. 7. — *C. intestinalis*. Portion de la paroi du cœur (collabé) avant l'explantation. (G × 530.)

Fig. 8. — *C. intestinalis*. Portion de la paroi du cœur (rempli de cellules circulantes) après sept jours de culture. Gonflement du cytoplasme des cellules musculaires striées. (G × 530.)

2° *Milieu St M :*

Gélose à 1 % dans le liquide de Gey	7 gouttes
Eau de mer filtrée stérile pénicillinée à 50 U/ml	4 »
Extrait d'embryon de poulet de 9 jours	2 »

Résultats. — Tous les organes étudiés survivent sans repiquage ni lavage, pendant les sept jours de culture sur l'un ou l'autre milieu. Sur le milieu St M, plus nutritif, on observe un important essaimage de cellules autour de l'explant. Sur le milieu M, l'essaimage est beaucoup moindre ou nul, de sorte que l'intégrité de l'organe s'y conserve mieux.

1° *Lamelle branchiale de* B. candida. — Les fragments de branchie sont, de tous les organes étudiés, ceux qui essaiment le plus. Après 24 h déjà, on observe une multitude de cellules ciliées qui nagent activement autour de l'explant. L'activité vibratile de ces cellules, ainsi que de celles qui restent en place, se poursuit jusqu'à la fin de la culture. A l'examen histologique, la lamelle branchiale offre un aspect sain (*fig.* 2); elle ne diffère d'une lamelle non cultivée (*fig.* 1) que par sa structure plus aplatie et par la moindre hauteur de ses filaments.

2° *Diverticules intestinaux de* B. candida. — Les diverticules intestinaux cultivés sur le milieu M ne subissent aucune perte de cellules par essaimage; sur le milieu St M, seul un petit nombre de cellules se disperse autour de l'explant. L'activité vibratile de l'épithélium des conduits ciliés se maintient pendant toute la durée de la culture. Cet épithélium a tendance à encapsuler l'explant, du moins en partie. Si la structure histologique des conduits ciliés ne se modifie guère pendant l'explantation, il n'en va pas de même des tubules digestifs, qui constituent le cul de sac des diverticules intestinaux. Avant l'explantation, les tubules digestifs sont bordés par deux types de cellules : les unes, à cytoplasme fortement basophile, sont groupées au fond de trois cryptes; les autres, dont le cytoplasme clair est chargé de multiples vacuoles, sont plus nombreuses et plus hautes (*fig.* 3).

Au bout de sept jours de culture, l'épithélium des tubules n'est plus constitué que de cellules plus ou moins aplaties. Les cryptes ne sont plus visibles; la plupart des cellules sombres se retrouve dans la lumière des tubules, remplie par ailleurs d'une grande quantité de substance anhiste et de débris cellulaires (*fig.* 4).

Les matières diverses qui s'accumulent dans les tubules en culture correspondent-elles à l'activité excrétrice normale des cellules des tubules,

ou représentent-elles plutôt le rejet de cellules que les conditions d'explantation auraient fait dégénérer ? Il est probable aussi qu'une partie des substances accumulées provienne de l'activité sécrétoire de certaines des cellules de l'épithélium tubulaire.

3° *Ovaire de* C. intestinalis. — A côté des replis du feuillet germinatif, les ovaires présentent, au moment de l'explantation, des ovocytes à tous états de développement (*fig.* 5). Cette structure se conserve parfaitement en culture; on observe simplement un tassement des ovocytes les uns sur les autres (*fig.* 6).

4° *Organe cardio-péricardique de* C. intestinalis. — L'organe cardio-péricardique est déposé en entier sur le milieu M. Ses contractions rythmiques se poursuivent pendant les sept jours de culture. L'aspect histologique de la paroi péricardique, constituée d'une seule couche de cellules aplaties, se maintient sans changement. Les cellules musculaires striées du cœur, par contre, subissent un gonflement considérable de leur cytoplasme (*fig.* 7 et 8).

Conclusions. — Les milieux de culture éprouvés permettent de maintenir en survie pendant au moins sept jours des organes entiers ou des fragments d'organes de *Barnea candida* et de *Ciona intestinalis*. Alors que la lamelle branchiale de *B. candida*, l'ovaire immature et l'organe cardio-péricardique de *C. intestinalis* cultivés *in vitro* ne montrent que peu de modifications de leur structure, les diverticules intestinaux de *B. candida* subissent, particulièrement au niveau des tubules digestifs, des altérations histologiques qui sont, soit le reflet d'une dégénérescence cellulaire, soit le signe de leur activité fonctionnelle.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396; *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.
(2) *J. exp. Zool.*, 5, 1907, p. 245 et 11, 1911, p. 281.
(3) *Pflüger's Arch. ges. Physiol. Mensch. und Tiere*, 131, 1910, p. 465.
(4) *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 573; *C. R. Soc. Biol.*, 93, 1925, p. 618; *Arch. exp. Zellf.*, 6, 1928, p. 264.
(5) *J. exp. Zool.*, 42, 1925, p. 183 et 223.
(6) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2751.
(7) *J. exp. Biol.*, 11, 1934, p. 11.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*
et *Laboratoire de Biologie marine du Collège de France, Concarneau.*)

GÉNÉTIQUE. — *Comparaison du nombre de descendants engendrés par les mâles de deux souches de* Drosophila melanogaster. Note (*) de M. **Ernest Bösiger**, présentée par M. Pierre.-P. Grassé.

Les mâles de la souche « cinnabar », qui possède un degré élevé d'hétérozygotie, engendrent après une seule copulation beaucoup plus de descendants que les mâles de la souche « vermillon », qui est très endogame. Dans les deux cas, on observe une forte hétérosis, si le croisement est hétérogame. Les femelles de la souche *cn* semblent être plus fertiles que celles de la couche *v*.

Les mâles de *Drosophila melanogaster* de souches qui ont un degré élevé d'hétérozygotie pour leurs systèmes polygéniques fécondent au cours de 48 h plus de femelles que les mâles de souches très consanguines ([1]), ([2]), ([3]). Pour les mâles de la souche « cinnabar 127 » (*cn*), qui possède un degré élevé d'hétérozygotie, il est certain que cet avantage sélectif par rapport aux mâles de la souche *vermillon A* (*v*), très consanguine, est en premier lieu dû à l'intensité et à la persévérance de leur parade nuptiale ([4]).

Mais on pouvait penser, que l'avantage sélectif des mâles « *cn* », et d'une manière générale des mâles hétérozygotes, n'est pas limité à la vigueur de l'exécution de la parade nuptiale qui aboutit à un grand nombre de copulations. D'autres facteurs comme par exemple la quantité de spermatozoïdes transmis par un mâle au cours d'une copulation pourraient s'y ajouter.

Cette Note expose les résultats d'une étude du nombre de descendants produits par des femelles *cn* et des femelles *v* après une seule copulation avec un mâle *cn* ou un mâle *v*. Par analogie aux expériences antérieures, quatre types de couples ont été formés ([1]).

Dès qu'une copulation a été observée, le mâle est écarté. Pendant un mois la femelle est transvasée d'abord tous les deux jours, et ensuite tous les quatre jours dans un autre tube de culture. Le recensement des imagos qui éclosent dans chacun de ces tubes permet d'évaluer le nombre de descendants engendrés après une seule copulation et de comparer la valeur sélective des mâles et des femelles de ces deux souches.

Pour un type de croisement donné on observe une assez forte variation du nombre de descendants d'un couple à l'autre. Mais en répétant l'expérience un grand nombre de fois, on obtient des moyennes statistiquement bien assurées.

Le tableau de chiffres donne pour chaque type de croisement d'abord le nombre de descendants qui sont nés au cours de huit périodes de quatre jours, ainsi que la somme correspondante pour toute la durée de l'expérience. Pour faciliter la comparaison de la répartition des éclosions au cours des 32 jours, le tableau donne ensuite le pourcentage des descendants nés au cours des périodes successives de quatre jours, ainsi que le nombre de descendants produits en moyenne par une femelle.

Il est bien évident que les mâles *cn* engendrent beaucoup plus de descendants que les mâles *v*. Mais si le rapport est de 2,1 pour les croisements avec les femelles *cn*, il est de 8,0 pour les croisements avec les femelles *v*. Il est certain qu'on se trouve en présence d'un effet d'hétérosis, puisque les deux types de mâles engendrent un plus grand nombre de descendants dans le croisement hétérogame. Pour les mâles *v* le rapport est de 2,4 et pour les mâles *cn* il est de 1,5 en faveur du croisement hétérogame. Des expériences ultérieures permettront de décider si cet effet d'hétérosis est dû à une différence de la quantité de sperme transmis, à un plus grand pouvoir de fécondation des spermatozoïdes dans les croisements hétérogames ou à une plus grande vigueur des embryons et des larves hétérozygotes.

Nombre des descendants nés au cours de huit périodes de quatre jours.

Croisements.	Nombre de couples.		Périodes de quatre jours. 1 à 4.	5 à 8.	9 à 12.	13 à 16.	17 à 20.	21 à 24.	25 à 28.	29 à 32.	N et $\overline{m}$ par femelle.
♀ *v* × ♂ *v*	69	*n* [a]...	1032	319	120	119	28	11	1	3	N : 1633
		% [b]...	63,20	19,53	7,35	7,29	1,71	0,67	0,06	0,18	
		$\overline{m}$ [c]...	14,96	4,62	1,74	1,72	0,41	0,16	0,01	0,04	$\overline{m}$: 23,67
♀ *v* × ♂ *cn*	59	*n*.....	3213	2937	2281	1393	873	399	57	23	N : 11176
		%....	28,75	26,28	20,41	12,46	7,81	3,57	0,51	0,21	
		$\overline{m}$....	54,46	49,78	38,66	23,61	14,80	6,76	0,97	0,39	$\overline{m}$: 189,42
♀ *cn* × ♂ *v*	108	*n*.....	5435	677	81	37	4	-	-	-	N : 6234
		%....	87,18	10,86	1,30	0,59	0,06	-	-	-	
		$\overline{m}$....	50,32	6,27	0,75	0,34	0,04	-	-	-	$\overline{m}$: 57,72
♀ *cn* × ♂ *cn*	84	*n*.....	7330	2765	257	29	4	-	-	-	N : 10385
		%....	70,58	26,62	2,47	0,28	0,04	-	-	-	
		$\overline{m}$....	87,26	32,92	3,06	0,35	0,05	-	-	-	$\overline{m}$: 123,63

([a]) Nombre des descendants par périodes de quatre jours.
([b]) Pourcentage des descendants par périodes de quatre jours.
([c]) Nombre moyen de descendants par femelle et par période de quatre jours.
([d]) Nombre total de descendants par croisement et nombre moyen de descendants par femelle.

Les femelles *v* sont apparemment plus prolifiques, que les femelles *cn*. Mais ceci n'est très probablement qu'une conséquence du plan de l'expérience. Dans le cas du croisement hétérogame les femelles *v* se trouvent en présence de mâles vigoureux, tandis que les femelles *cn* n'ont à leur disposition que des mâles très peu vigoureux. Malgré les apparences contraires il est dès maintenant possible de déduire des expériences présentées un avantage sélectif des femelles *cn* sur les femelles *v*.

Toutes les femelles *cn* ont épuisé le stock de spermatozoïdes qui leur a été transmis par une seule copulation au plus tard après 20 jours. La plus grande partie du sperme est même déjà utilisée après les quatre premiers jours. Les femelles *v* par contre utilisent les spermatozoïdes petit à petit jusqu'au 32[ième] jour. Cette observation permet de penser que les

femelles *cn* produisent un plus grand nombre d'œufs, ce qui aboutit à une utilisation des spermatozoïdes dans un bref délai.

La comparaison des deux croisements $\nu \times$ *cn* et *cn* $\times$ *cn* renforce cette hypothèse. Dans le premier cas les femelles ν utilisent les spermatozoïdes par petites fractions, tandis que les femelles *cn* épuisent les deux tiers dès la première période de quatre jours.

Des expériences ultérieures seront néanmoins nécessaires pour déterminer objectivement la fertilité des femelles de ces deux souches.

Ces expériences permettent également de déduire que l'avantage sélectif des mâles *cn* n'est pas imputable en premier lieu à une plus grande longévité de leurs spermatozoïdes dans les spermathèques des femelles. On constate en effet que les deux types de spermatozoïdes restent actifs jusqu'à la fin de la période d'observation dans le cas des femelles ν qui ne fournissent que relativement peu d'œufs. Dans le cas des femelles *cn* par contre les deux types de spermatozoïdes sont rapidement utilisés et accusent la même période de présence dans les spermathèques.

Les expériences présentées dans cette Note montrent que les mâles d'une souche *cn* qui possède un degré élevé d'hétérozygotie transmettent au cours d'une seule copulation beaucoup plus de spermatozoïdes aux femelles ν et aux femelles *cn* que les mâles de la souche ν, qui est arrivée à un stade de forte consanguinité. Les expériences permettent également d'établir l'hypothèse que les femelles de la souche *cn* produisent un plus grand nombre d'œufs que les femelles de la souche ν.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1320.
(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1419.
(3) *Experientia*, 16, 1960, p. 270.
(4) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2107.

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette.*)

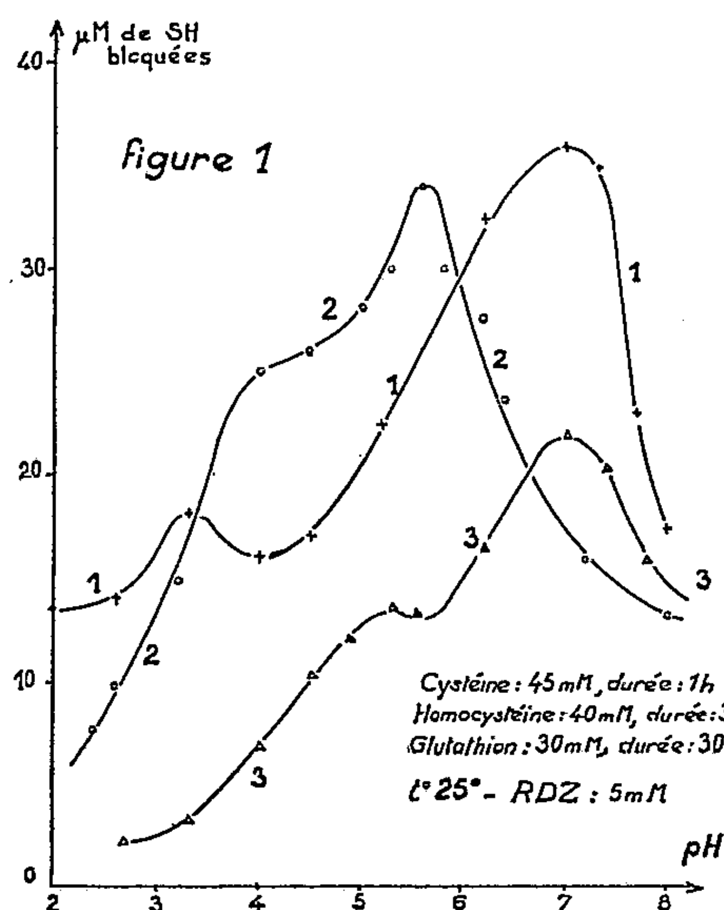
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur quelques propriétés biochimiques de l'acide rhodizonique. Glutathion et homocystéine.* Note (*) de M. **Jean-Louis Seris**, présentée par M. Raoul Combes.

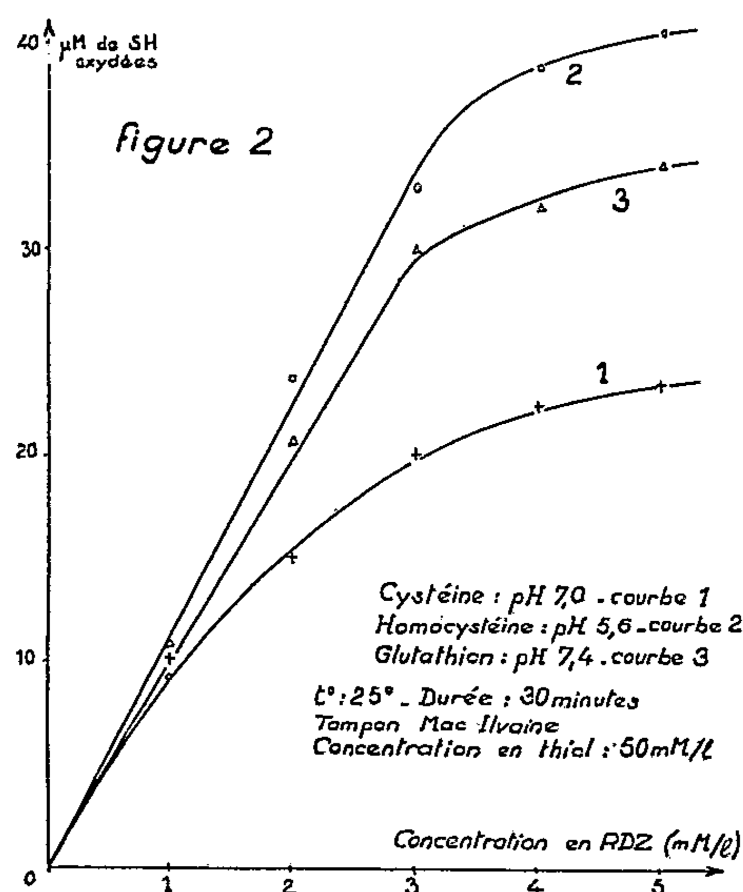
L'acide rhodizonique manifeste vis-à-vis de l'homocystéine et du glutathion une réactivité du même ordre que celle décrite pour la cystéine. Outre la réaction d'oxydation, on retrouve l'existence de réactions d'addition dont le mécanisme n'est pas encore élucidé.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai exposé les résultats obtenus en étudiant le comportement de l'acide rhodizonique (dihydroxydiquinone) vis-à-vis de l'acide thiomalique et de la cystéine. Poursuivant cette étude biochimique, j'envisagerai dans la présente Note, le cas de l'homocystéine et du glutathion.

Les réactions ont pu être suivies avec précision en utilisant la méthode ampérométrique de dosage des SH par le nitrate d'argent, en milieu ammoniacal, à l'électrode de platine tournante ([2]).

En premier lieu, j'ai recherché quel était l'effet du pH sur le nombre de molécules de composé thiol réagissant avec l'acide rhodizonique (*fig.* 1). La courbe 1 représente le comportement de la cystéine ([1]), les courbes 2 et 3, respectivement, l'homocystéine et le glutathion.





Les conditions expérimentales sont reportés sur la figure 1; les concentrations initiales étaient respectivement : 5 mM/l en RDZ, 45 mM/l en cystéine, 40 mM/l en homocystéine et 30 mM/l en glutathion.

Il apparaît immédiatement que les trois courbes sont du même type et offrent la particularité de présenter deux optimums. Ces derniers sont trop voisins pour être distingués dans le cas de l'homocystéine, mais ils ont pu être séparés en effectuant des essais identiques en atmosphère inerte. Ceci permet de conclure que l'homocystéine et le glutathion ont, vis-à-vis de l'acide rhodizonique, un comportement similaire à celui déjà étudié pour la cystéine; chacun des composés thiol participe, avec le rhodizonate, à deux types de réaction :

— une réaction d'oxydoréduction correspondant à l'équation



$$(1) \qquad 2\,RSH + RDZ \rightleftharpoons THQ + RSSR$$

qui donne naissance à la tétrahydroxyquinone et au dérivé disulfuré;

— une réaction d'addition et de condensation faisant intervenir les groupements —SH et $—NH_2$ des molécules considérées.

Comme je l'ai montré par ailleurs [3], c'est l'ion rhodizonate qui est responsable de la réaction d'oxydoréduction et c'est la forme acide, non dissociée, de l'acide rhodizonique qui donne lieu à des réactions d'addition avec la cystéine. Ces résultats semblent confirmés dans le cas de l'homocystéine et du glutathion; l'optimum de la réaction d'oxydation en dérivé disulfuré se situe à pH 5,6 pour l'homocystéine et à pH 7,4 pour le GSH.

Comme pour la cystéine et l'acide thiomalique [1], les quantités de thiol oxydées sont bien supérieures aux quantités stœchiométriques prévues par l'équation (1). Au fur et à mesure de la réduction de l'ion rhodizonate en tétrahydroxyquinone, celle-ci est oxydée par l'oxygène de l'air et régénère le RDZ suivant l'équation



$$(2) \qquad THQ + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow RDZ + H_2O.$$

Ceci explique la très grande réactivité de l'acide rhodizonique vis-à-vis des composés à fonction thiol.

Si l'étude de la cystéine avait permis de séparer les deux types de réaction, cela s'est avéré impossible dans le cas de l'homocystéine et du glutathion car les deux optimums sont trop rapprochés. En outre, pour ces deux composés, la réaction d'addition n'intervient plus à pH 1, ce qui n'était pas le cas de la cystéine (*fig.* 1, courbe 1).

Les courbes de la figure 2 ont trait à l'effet de la concentration en acide rhodizonique sur le nombre de molécules de thiol oxydées, en se plaçant à l'optimum de pH de la réaction d'oxydoréduction pour chacun des composés étudiés. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau ci-dessous; les conditions expérimentales étaient les suivantes: teneur

initiale en composé thiol : 50 mM/l dans chaque cas; durée des essais : 30 mn; température : 25°; pH des essais : cystéine, 7,0; homocystéine, 5,6; glutathion, 7,4.

Concentration en RDZ (mM/l).	Nombre de μ moles oxydées en 30 mn.		
	Cystéine.	Homocystéine.	Glutathion.
1	10	9,2	11,1
2	15,3	24,0	20,8
3	20,5	33,2	30,1
4	22,5	39,0	32,0
5	23,5	40,7	33,5

N. B. — Les résultats contenus dans le tableau correspondent au nombre de micro moles de thiol oxydées par millilitre de solution. Au temps zéro, 1 ml contient 50 μ moles.

La comparaison de ces trois courbes permet les constatations suivantes :

— c'est l'homocystéine qui s'avère être le plus réactif des trois composés étudiés, viennent ensuite : le glutathion puis la cystéine;

— la proportionnalité entre le nombre de molécules de thiol oxydées et la teneur de la solution en acide rhodizonique n'est pas vérifiée dans le cas de la cystéine. Pour homocystéine et glutathion, cette proportionnalité n'est suivie que pour les concentrations en acide rhodizonique inférieures à 3 mM/l; soit pour un rapport de concentrations entre thiol et RDZ supérieur à 15. La faible solubilité de rhodizonate peut rendre compte de ce résultat, mais ne permet pas d'expliquer la différence de comportement de la cystéine.

En conclusion, l'étude de l'homocystéine et du glutathion confirme les résultats précédemment obtenus avec la cystéine; à l'optimum de pH de chacun de ces composés, il s'avère que l'ordre de réactivité décroissante s'établit comme suit : homocystéine, glutathion, cystéine.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) J. L. SERIS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 158.
(2) I. M. KOLTHOFF et W. STRICKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1952.
(3) J. L. SERIS, *Thèse Doct. Spécialité* (*Physiologie végétale*), Toulouse, 1961.

(*Laboratoire de Physiologie végétale*, 3e *Cycle*, *Faculté des Sciences*, *Toulouse*.)

MICROBIOLOGIE. — *Étude au microscope électronique de mutants asporogènes de* Bacillus subtilis. Note (*) de Mme **Antoinette Ryter**, Mlle **Hélène Ionesco** et M. **Pierre Schaeffer**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude électromicroscopique de spores bactériennes, ou de bacillacées en cours de sporulation, a fait l'objet de nombreuses publications, dont une revue a récemment paru ([1]). A l'état mûr, ces spores ont trois enveloppes: une fine *membrane cytoplasmique sporale* (spore wall), entourée d'une enveloppe plus épaisse, le *cortex*, tenu pour responsable de l'imperméabilité des spores aux colorants, enfin une *enveloppe extérieure* (spore coat) très dense et composée de plusieurs feuillets ([2]). Au cours de la sporogenèse, l'enveloppe qui se forme la dernière est le cortex, mais la première à se former n'a pas été identifiée avec certitude.

D'autre part, des corpuscules à structure tubulaire, formés par invagination de la membrane cytoplasmique bactérienne, ont été décrits chez diverses espèces, sporogènes ou non ([3]), ([4]), ([5]), ([6]). Suivant en cela Fitz-James ([5]), nous appellerons ici mésosomes ces organelles [au moins jusqu'à ce qu'une identification précise de leur fonction justifie définitivement l'appellation utilisée par Giesbrecht ([4]) de mitochondries)]. On en compte jusqu'à trois par bactérie, chaque spore semblant en contenir un. Les mésosomes sont visibles tant au cours de la croissance qu'après son arrêt.

Nous avons entrepris une étude de la sporulation chez la souche Marburg de *B. subtilis*; des mutants en ont été isolés qui sont, soit asporogènes (Sp^-), soit oligosporogènes [Osp; *cf.* ([8])]. Les aspects génétique et biochimique de cette étude ont été décrits ([7]), ([8]), ([9]) et nous rappellerons seulement qu'on voit apparaître, dans les extraits de la souche sauvage (Sp^+) en sporulation, une activité DPNH-oxydasique, liée à des particules sédimentables, et qui ne s'observe pas dans les préparations correspondantes des souches mutantes étudiées ([9]).

L'aspect cytologique de cette étude fait l'objet de la présente Note. La souche sporogène utilisée, $Try^- Sp^+$, est marquée par son incapacité à synthétiser le tryptophane. Sa sporulation est étudiée dans des cultures en bouillon nutritif, aérées et incubées à 37°. On appelle temps zéro de la sporulation le moment où la croissance cesse d'être exponentielle. Une heure plus tard, au temps t_1, la sporulation est amorcée de façon irréversible; elle est pratiquement terminée au temps t_7, la majorité des bactéries étant alors thermorésistantes. (Dans certaines expériences, cette évolution a cependant été plus lente.) Les électromicrographies sont celles de coupes ultraminces de bactéries traitées selon la technique de Ryter et Kellenberger ([10]).

Les aspects typiques observés au cours de la croissance exponentielle et aux temps t_1 et t_5 sont illustrés par les figures 1 à 3. L'aspect de croissance (*fig.* 1) est caractérisé, comme il va de soi, par l'absence de tout signe de sporulation, et aussi par l'absence de mésosomes bien développés. Au temps t_1 (*fig.* 2), deux changements marqués se sont déjà produits : 1° le matériel membranaire à structure tubulaire s'est considérablement développé; 2° une préspore s'est formée, délimitée par une seule enveloppe, d'ailleurs composée de deux feuillets. Des électromicrographies (non présentées) obtenues entre t_0 et t_1 sont en accord avec le mode de formation des préspores et des mésosomes décrit par Fitz-James ([5]). Au temps t_5 enfin (*fig.* 3), l'aspect des mésosomes est resté sensiblement le même qu'à t_1, mais la préspore (non encore thermorésistante) est pourvue des trois enveloppes caractéristiques de la spore mûre.

On ne peut manquer de rapprocher le développement des mésosomes après la croissance de l'augmentation de l'activité DPNH-oxydasique ([9]), les deux phénomènes étant associés aux premiers stades de la sporulation. Le rapprochement s'impose aussi avec la levure chez laquelle on observe, en fin de croissance aérobie, un développement simultané des enzymes respiratoires et des mitochondries ([11]).

Aux aspects de sporulation présentés par la souche Sp^+ seront maintenant comparés ceux présentés, au temps t_7, par plusieurs mutants de sporulation. Les souches $Try^- Sp_1^-$ (*fig.* 4), $Try^- Sp_3^-$, $Try^- Sp_4^-$ (*fig.* 5) et $Try^- Osp_A$ ne montrent jamais aucun début de sporulation. Bien qu'aucune de ces souches ne présente d'augmentation de l'activité respiratoire après croissance, toutes montrent des mésosomes bien développés. Si ces derniers sont, chez la souche $Try^- Sp^+$, responsables de l'activité DPNH-oxydasique, un divorce existe donc, chez ces mutants, entre la structure des mésosomes, qui semble normale, et leur fonction, qui est absente. La même observation a été faite dans le cas des mitochondries de la levure à petites colonies [mutant cytoplasmique ([12])].

Deux autres mutants asporogènes ont été examinés, non encore étudiés aux points de vue génétique et biochimique : Sp_{12}^- et Sp_{68}^-. Ils ont été choisis pour les aspects anormaux que révélait leur examen au microscope à contraste de phase, aspects qui suggéraient l'existence d'une sporulation abortive. On voit (*fig.* 6) qu'à t_7, le mutant Sp_{68}^- est toujours arrêté à un stade de la sporulation très voisin de celui présenté à t_1 par la souche Sp^+; il ne dépassera jamais ce stade. Quant au mutant Sp_{12}^- (*fig.* 7 et 8), il ne sporule pas à proprement parler, mais présente des segmentations anarchiques. Les mésosomes semblent normaux dans les deux souches.

En conclusion, l'étude électromicroscopique permet de caractériser les mutants de sporulation par le stade de la sporogénèse qu'ils sont capables d'atteindre : certains mutant n'amorcent pas la sporulation de façon visible, d'autres s'engagent dans une sporulation abortive, d'autres enfin

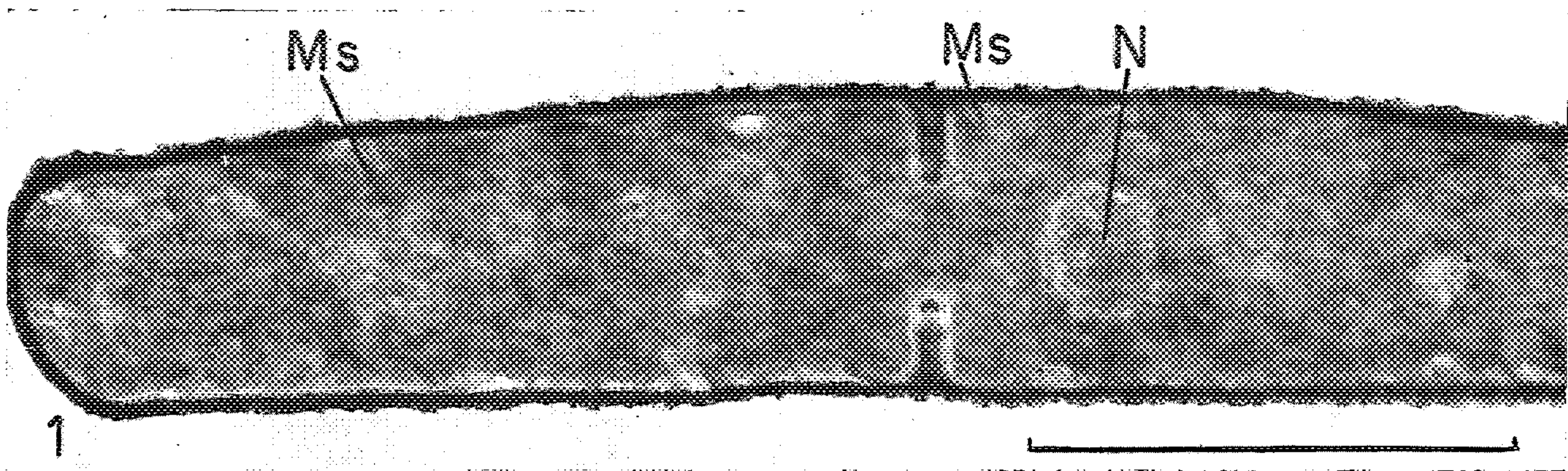


Fig. 1. — Souche Try⁻ Sp⁺ en croissance exponentielle.

La structure du cytoplasme est finement granulaire; on distingue les aires chromatiniques (N), à nucléoplasme fibrillaire. La membrane cytoplasmique, visible sous la paroi très dense, présente plusieurs petites protubérances à contenu tubulaire : il semble s'agir de mésosomes (Ms), à un stade précoce de leur développement. On observe parfois, même au cours de la croissance, des mésosomes intracytoplasmiques assez bien développés.

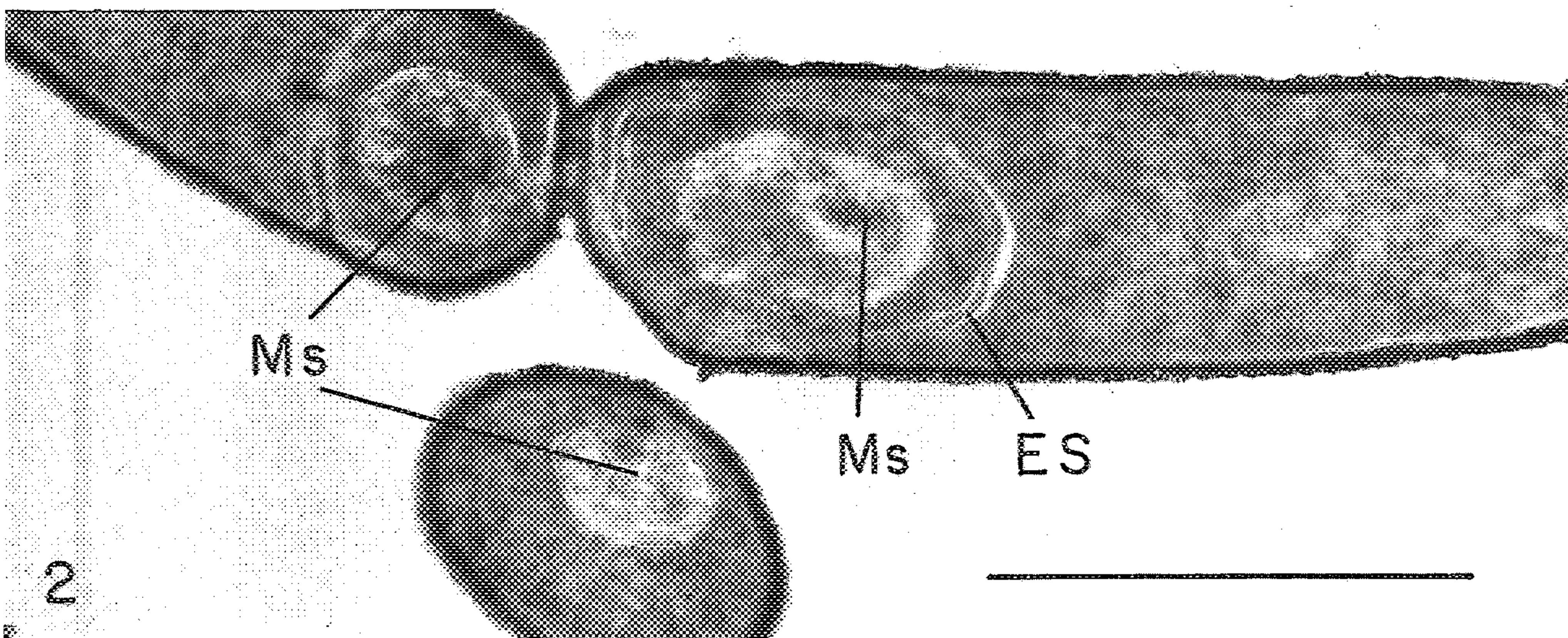


Fig. 2. — Souche Try⁻ Sp⁺ au temps t_1.

Une préspore est incluse dans le cytoplasme de la bactérie de droite; une seule enveloppe sporale (ES) la délimite, faite de deux feuillets [*cf.* ([5])]. Un mésosome (Ms), inclus dans du matériel nucléaire, est reconnaissable dans la préspore. La cellule sœur, à gauche, présente un septum transversal en formation. Il ne s'agit pas d'un septum sporal, car la paroi participe à sa constitution, mais d'un septum de division normale. Des mésosomes bien développés sont visibles.

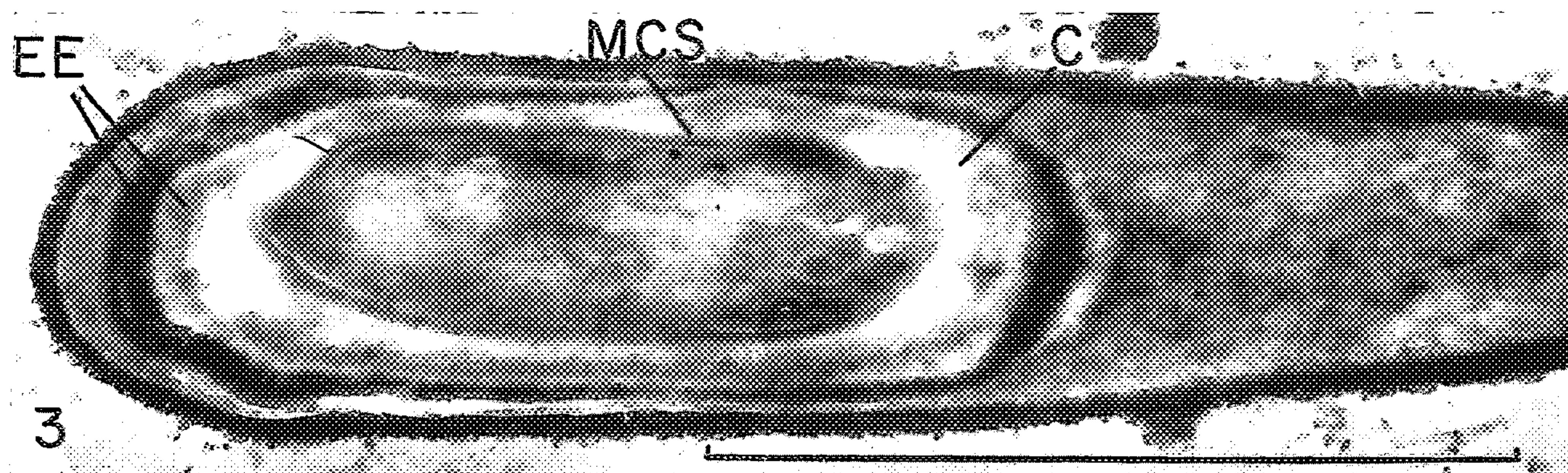


Fig. 3. — Souche Try⁻Sp⁺, au temps t_5.

Les trois enveloppes sporales sont déjà reconnaissables dans cette préspore incluse, non encore thermorésistante : l'enveloppe extérieure (EE) très dense, composée de plusieurs feuillets; le cortex (C) sous-jacent, de densité plus faible, et la fine membrane cytoplasmique sporale (MCS).

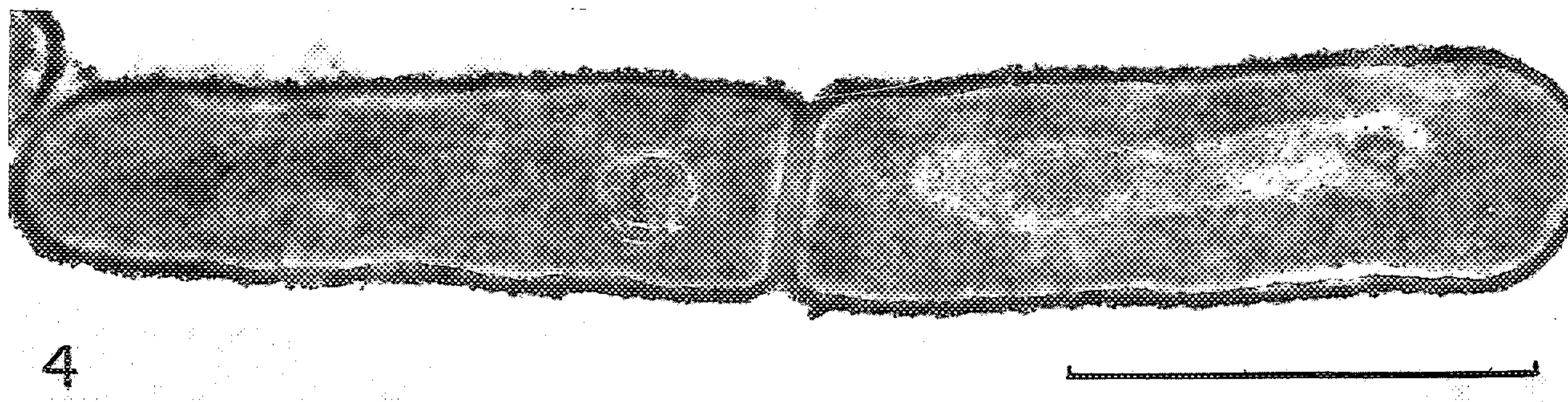


Fig. 4. — Mutant $Try^- Sp_1^-$ au temps t_7.

Aucun signe certain de sporulation n'est visible dans ces bactéries. Les mésosomes sont bien développés. Les souches $Try^- Sp_3^-$ et $Try^- Osp_A$ présentent, au même temps, le même aspect.

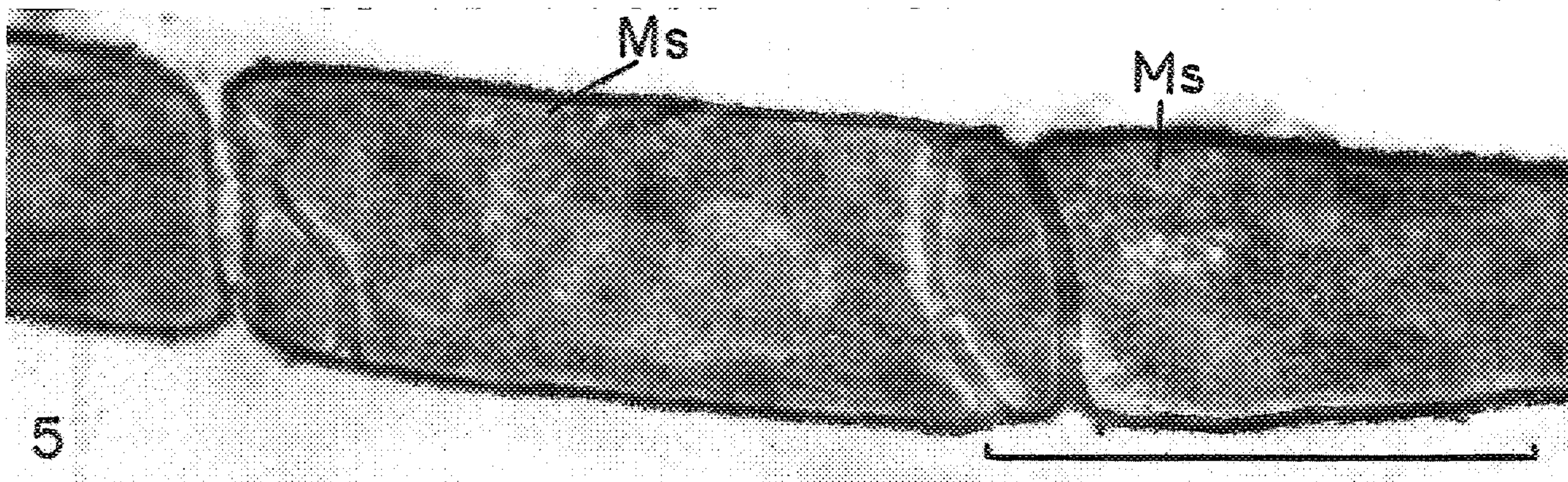


Fig. 5. — Mutant $Try^- Sp_4^-$ au temps t_7.

Aucun signe de sporulation n'est reconnaissable. Les mésosomes (Ms), bien développés, ne sont pas franchement intracytoplasmiques, mais appliqués contre la paroi et leur membrane limitante est mal visible.

La bactérie centrale est remarquable par son cloisonnement : des septa, auxquels participe la paroi, et qui ne sont pas toujours transversaux, découpent le cytoplasme. Les portions ainsi isolées semblent dépourvues de chromatine et de mésosomes.

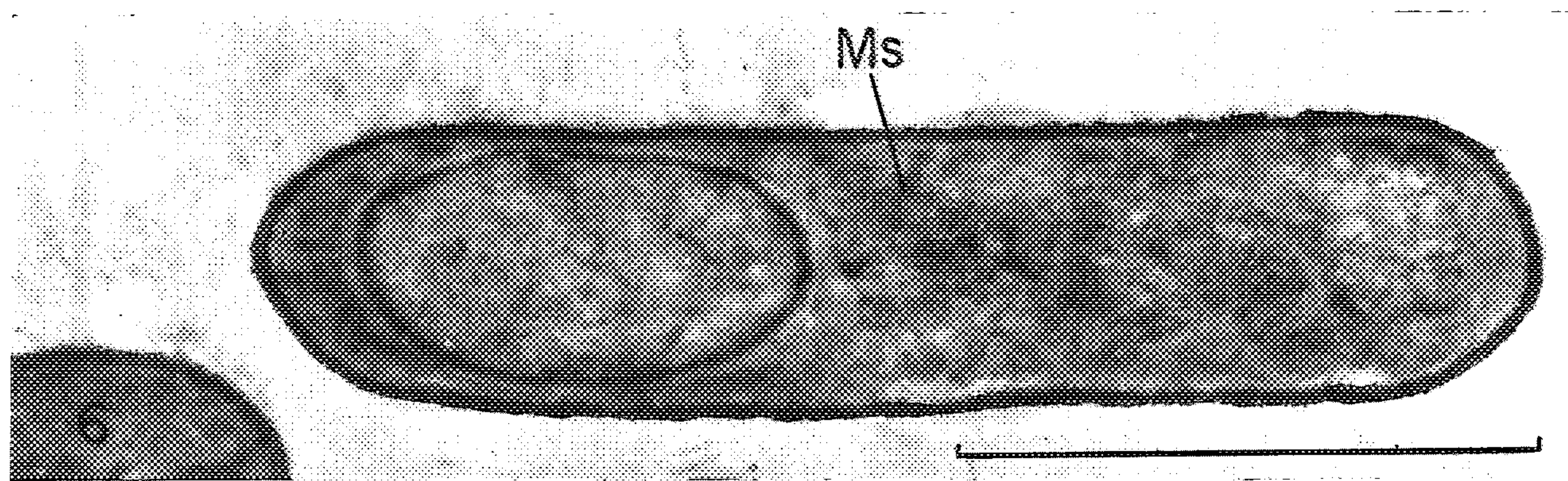
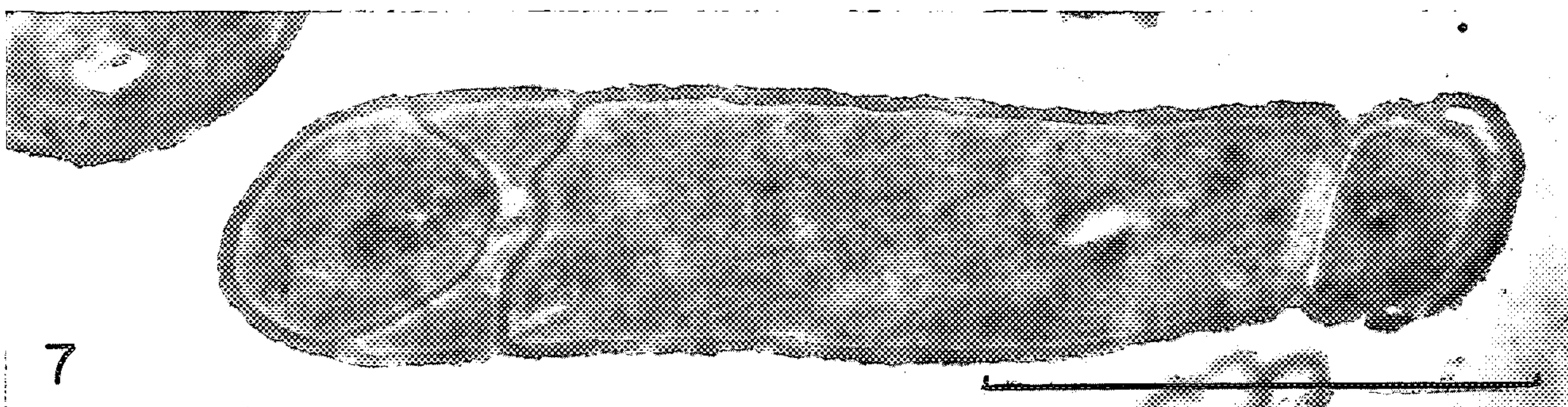


Fig. 6. — Mutant Sp_{6S}^- au temps t_7.

Une préspore s'est formée, incluse en situation normale dans le cytoplasme bactérien et délimitée par une seule enveloppe, constituée par un double feuillet. Son cytoplasme est moins dense que celui de la bactérie, dans lequel un mésosome (MS) est bien visible.



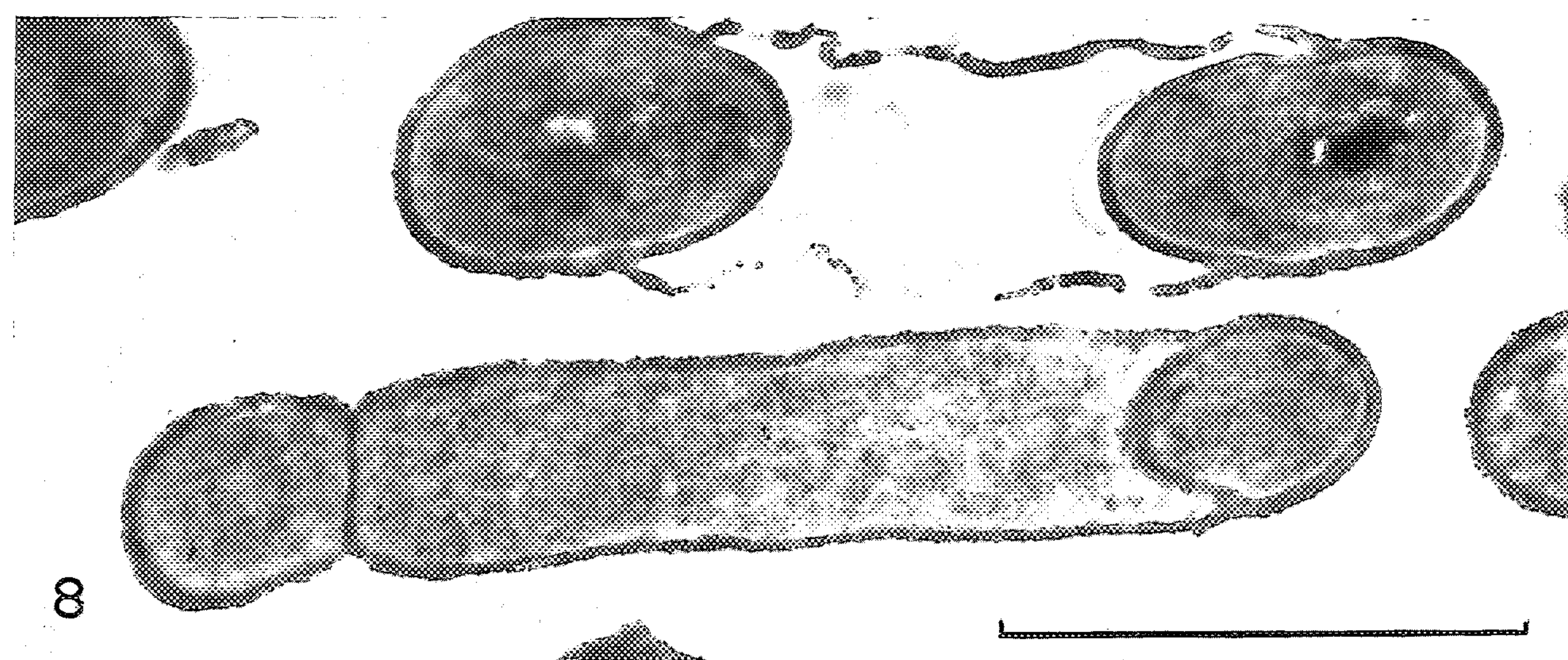


Fig. 7 et 8. — Mutant Sp^{-}_{12} au temps t_7.

On ne reconnaît pas, dans ces bactéries monstrueuses, les aspects caractéristiques d'une sporulation normale. Des corps ovoïdes polaires se sont formés qui contiennent souvent de la substance nucléaire et des mésosomes. Ils se distinguent des préspores par le fait que la paroi bactérienne participe à la formation de leur enveloppe : ils ne sont pas inclus dans le cytoplasme. Ils apparaissent d'ailleurs aux deux pôles de la bactérie, et survivront à la lyse de la partie centrale, sans jamais devenir thermorésistants. Des septa surnuméraires sont fréquents, comme chez le mutant Sp^{-}_{7}.

présentent des phénomènes monstrueux imprévisibles. Le développement du matériel membranaire en mésosomes bien individualisés, marqué surtout en fin de croissance, est contemporain du début de la sporulation. S'il n'en est assurément pas une condition suffisante, il pourrait en être une condition nécessaire.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) C. F. ROBINOW, in *The Bacteria*, I. C. Gunsalus et R. Y. Stanier, Academic Press, 1, 1960, p. 207.

(2) K. TOKUYASU et E. YAMADA, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 5, 1959, p. 129.

(3) R. G. E. MURRAY, in *The Bacteria*, I. C. Gunsalus et R. Y. Stanier, Academic Press, 1, 1960, p. 35.

(4) P. GIESBRECHT, *Zentralbl. Bakt.*, I. Orig., 179, 1960, p. 538.

(5) P. C. FITZ-JAMES, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 8, 1960, p. 507.

(6) A. M. GLAUERT, E. M. BRIEGER et J. M. ALLEN, *Exp. Cell Res.*, 22, 1961, p. 73.

(7) P. SCHAEFFER, H. IONESCO et F. JACOB, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 577.

(8) P. SCHAEFFER et H. IONESCO, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3125.

(9) J. SZULMAJSTER et P. SCHAEFFER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 220.

(10) A. RYTER et E. KELLENBERGER, *Z. Naturforsch.*, 13 *b*, 1958, p. 597.

(11) B. EPHRUSSI, P. SLONIMSKI, Y. YOTSUYANAGI et J. TAVLITZKI, *C. R. Lab. Carlsberg*, série Physiol., 26, 1956, p. 87.

(12) Y. YOTSUYANAGI, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 274.

(Services de Physiologie microbienne et de Photomicrographie de l'Institut Pasteur).

GÉRONTOLOGIE. — *Étude de l'effet favorable du 3.3-pentaméthylène-4-hydroxybutyrate de sodium sur l'efficience intellectuelle des personnes âgées.* Note de MM. **François Bourlière, Jean Poitrenaud** et Mlle **Hélène Cendron**, présentée par M. Léon Binet.

88 sujets âgés présentant des difficultés intellectuelles allant des troubles mnésiques légers à la démence sénile débutante ont été traités par le 3.3-pentaméthylène-4-hydroxybutyrate de sodium pendant trois mois. Parallèlement à l'amélioration subjective marquée ressentie par la plupart des sujets, une amélioration objective, statistiquement significative par rapport aux résultats des témoins recevant un placebo, a été mise en évidence à l'aide d'un test de code. Le produit étudié agit plus sur l'efficience ou le rendement intellectuel des personnes âgées que sur les mécanismes mnésiques proprement dits.

L'action favorable du 3.3-pentaméthylène-4-hydroxybutyrate de sodium sur certains troubles séniles du comportement a été récemment soulignée par Bochnik et coll. ([1]), Chesrow et coll. ([2]), Dziuba ([3]) et Fladung ([4]). Il nous a paru, de ce fait, intéressant de préciser le mode d'action de cette substance en utilisant des méthodes objectives et en comparant les sujets traités par le produit supposé actif avec d'autres recevant un placebo.

Population étudiée. — La présente étude a été effectuée sur 88 sujets âgés (41 ♂ et 47 ♀), âgés de 47,0 à 88,6 ans, venus consulter au Centre de Gérontologie de l'Association Claude-Bernard pour divers troubles imputés à leur âge.

Parmi eux, 65 (Groupe I) peuvent être qualifiés de « sub-normaux ». Ils se plaignaient en effet de défaillances de « mémoire », de fatigabilité intellectuelle, d'asthénie et de tendance dépressive. Tous continuaient cependant à vivre dans leur milieu social habituel et à avoir une activité de type professionnel. Ils furent, pour cette expérimentation, divisés en deux sous-groupes A et B, le premier recevant quotidiennement le produit actif (généralement 200 mg par 24 h), pendant trois mois, et le second recevant un placebo dans des conditions identiques. Ces deux sous-groupes étaient très comparables entre eux quant à la répartition des sexes, au quotient intellectuel, au niveau socio-économique (élevé) et à la proportion de sujets présentant des troubles mnésiques sérieux. Ils ne différaient fortuitement que sous l'angle de l'âge, les « témoins » étant en moyenne de sept ans plus vieux (74 ans) que les « traités » (67 ans).

23 autres sujets (groupe II) présentaient au contraire des signes certains de détérioration mentale pathologique, d'origine démentielle. Leur âge s'échelonnait entre 60,6 et 87,0 ans ($75,9 \pm 7,2$ en moyenne). Aucun examen psychométrique comparable ne put être effectué sur eux et l'effet du traitement dut être estimé sur la base des appréciations de leur entourage. Aucun placebo ne fut employé dans cette catégorie.

Techniques. — Quatre tests comportant des formes parallèles pour le re-test ont été choisis. Ce sont : l'échelle de mémoire de Wechsler [5], le test de rétention visuelle de Benton [6], le test de mémoire d'A. Rey [7] et le test de code utilisé par Clément [8]. Alors que les trois premiers sont censés estimer certains aspects de la mémoire, le dernier est destiné à apprécier plus spécifiquement l'efficience intellectuelle définie comme l'actualisation des possibilités intellectuelles.

L'examen psychométrique fut toujours complété par un interview permettant d'apprécier les effets subjectifs du traitement (et du placebo) sur les sujets. Ceux-ci furent répartis en cinq catégories allant de la nette amélioration (+ 2) à l'aggravation (— 2).

Résultats. — Pour éliminer l'éventuelle influence de la différence d'âge entre les deux sous-groupes A et B du groupe I, nous avons apporté à la note obtenue par chaque sujet une correction pour la détérioration physiologique (la valeur moyenne de celle-ci étant tirée des courbes d'étalonnage). Pour réduire la dispersion inter-individuelle et augmenter le degré de comparabilité des deux sous-groupes A et B, nous avons de plus travaillé non pas sur la différence absolue entre la performance initiale et la performance finale, mais sur le rapport de cette différence à la performance initiale.

Le tableau I résume les résultats objectifs obtenus pour le groupe I. Ils sont donnés en pourcentages moyens de gain (+) et de perte (—) par rapport à la performance initiale. Comme on le voit, la différence est statistiquement significative pour le test de code en faveur des sujets traités. Pour le test de Rey, il existe aussi une différence sensible en faveur des traités, mais elle n'est pas statistiquement significative.

TABLEAU I.

	Moyennes des différences relatives.		
Test.	Groupe des traités.	Groupe témoin (placebo).	Contrôle statistique (t).
Test de mémoire de Wechsler...	—2,88	—2,46	Non significatif
» Benton................	—2,80	+0,84	»
» mémoire d'A. Rey......	+7,52	—1,20	»
» code..................	+8,32	—0,005	Significatif à P = 0,05

Les résultats subjectifs des sujets du groupe I sont indiqués dans le tableau II, ci-après. L'action favorable du traitement y apparaît nettement et il existe entre les deux populations (traités et témoins) une différence statistiquement significative au seuil de $P = 0{,}05$. Parmi les petits déments du groupe II, nous n'avons observé après traitement qu'un seul cas d'amélioration nette et huit cas d'amélioration simple, contre dix états stationnaires, deux aggravations légères et une aggravation nette. Il n'y a donc pas d'amélioration subjective évidente de nos malades les plus sérieusement

atteints; le fait que les aggravations ne soient pas plus nombreuses après trois mois est cependant à souligner. Peut-être le produit étudié a-t-il contribué à ralentir les processus de détérioration, mais l'absence d'un sous-groupe témoin dans ce cas ne nous permet pas de l'affirmer.

TABLEAU II.

	Nettement amélioré (+2).	Amélioré (+1).	Sans changement (0).	Légèrement aggravé (−1).	Aggravé (−2).
Groupe des traités.........	7	25	15	3	0
Groupe témoin (placebo)...	1	4	7	3	0

Conclusion. — Sans apporter de modifications sensibles dans le domaine mnésique proprement dit, le 3.3-pentaméthylène-4-hydroxybutyrate de sodium semble donc exercer une influence heureuse sur l'efficience intellectuelle des sujets âgés ne présentant pas de troubles trop accentués. Il leur permet de mieux actualiser ce qui leur reste de possibilités, en même temps qu'il améliore leur état général et leur humeur, diminue leur fatigabilité et accroît leur intérêt pour le monde extérieur.

(1) H. J. BOCHNIK, S. MENTZOS et E. RODE, *Medizinische Klinik*, 17, 1960, p. 730.
(2) E. J. CHESROW, S. E. KAPLITZ, J. P. MUSCI et R. W. SEBATINI, *Geriatrics*, 15, 1960, p. 767.
(3) K. DZIUBA, *Munchener med. Wochenschrift*, 102, 1960, p. 2161.
(4) G. FLADUNG, *Die medizinische Welt*, 18, 1960, p. 1009.
(5) D. WECHSLER, *J. Psychol.*, 19, 1945, p. 87.
(6) A. L. BENTON, *Arch. Neurol. Psychiat.*, 54, 1945, p. 212.
(7) A. REY, *L'examen clinique en psychologie*, Paris, Presses Universitaires, p. 141.
(8) F. CLÉMENT, *Rev. Psychol. Appl.*, 9, 1959, p. 103.

(*Centre de Gérontologie de l'Association Claude-Bernard* et *Chaire de Gérontologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 JUIN 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

NOTICES HISTORIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

M. **Léon Velluz** dépose sur le Bureau de l'Académie une *Notice sur les travaux de* son prédécesseur **Pierre-Antoine-Jean-Sylvestre Chevenard** (1888-1960). Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et discours*.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Robert Courrier** signale la présence de M. **Albert Claude**, Professeur à l'Université libre de Bruxelles, Directeur de l'Institut Jules Bordet de cette ville. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. **Hilbrand Boschma**, élu Correspondant pour la Section de Zoologie, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à chacune des Chaires suivantes du Conservatoire national des arts et métiers :

— Chimie générale dans ses rapports avec l'industrie.
(Renvoi à la Section de Chimie.)

— Machines (Machines thermiques et hydrauliques à l'exception des moteurs à combustion interne).
(Renvoi à la Section de Mécanique et à la Division des Applications de la science à l'industrie.)

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Albert Vandel**, en adressant en hommage deux brochures à l'Académie, s'exprime en ces termes :

Le premier Mémoire : *Les Isopodes terrestres de l'archipel madérien* est consacré à l'archipel de Madère. Il renferme, outre une étude détaillée des Isopodes terrestres, un résumé de l'histoire naturelle de ces îles (climat, géographie, géologie, faune et flore). La dernière partie de l'Ouvrage évoque la question des peuplements insulaires et aussi le problème de l'espèce. L'unité spécifique n'est point une entité stable; elle évolue comme tout ce qui est vivant. Ubiquiste dans son stade de jeunesse, elle se spécialise de plus en plus en s'inféodant de plus en plus étroitement à un milieu particulier dont elle devient prisonnière. Enfin, elle passe au stade d'espèce rélicte, avant de définitivement disparaître.

Le second Mémoire est le résumé d'un cours donné à l'Université de Toulouse, au cours de l'année 1959-1960. Cette étude représente la mise au point de l'un des plus importants problèmes de la Zoologie, *l'Origine des Vertébrés*; et ceci en faisant appel aux derniers résultats obtenus en embryologie, en endocrinologie et en physiologie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude du métabolisme des produits de fission. Recherches sur l'état physico-chimique et le devenir métabolique des solutions de radiocerium*, par André Aeberhardt (Thèse, Paris).

2° Id. *Étude, par radioactivité, des niveaux de* ^{93}Mo *et* ^{95}Mo *et essai de mise en évidence de la sous-couche* $2\,d_{5/2}$, par Christiane Levi, née Lesueur. (id.).

3° Institut national de la statistique et des études économiques. *Annuaire statistique de la France.* 66e volume. Nouvelle série. N° 8. *Rétrospectif.*

4° *Cours de cristallographie.* Livre III. Première partie. *Radiocristallographie théorique*, par Robert Gay.

5° *Tables numériques permettant l'intégration des constantes de vitesse par rapport à la température*, par Pierre Vallet.

6° Académie géorgienne des sciences. Institut mathématique A. M. Razmadze. A. Z. Val'fich. *Tselye totchki v mnogomernyhk charakh* (*Points à coordonnées entières sur les sphères à plusieurs dimensions*).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Considérations sur les courants liquides.* Note de M. LÉOPOLD ESCANDE.

1. Considérons un courant liquide C, de débit Q, et une section droite S traversée par des filets sensiblement rectilignes et parallèles, avec une vitesse moyenne V (*fig.* 1).

Soit $(p/\varpi) + z = h$ la hauteur piézométrique, constante pour tous les points de la section S, p et z désignant la pression et la cote en un point quelconque M de la section où la vitesse est v.

Soit α le coefficient permettant d'exprimer l'énergie cinétique à partir de la vitesse moyenne :

$$\alpha = \frac{1}{SV^3}\iint_S v^3\, dS.$$

La charge H, c'est-à-dire la hauteur représentative de l'énergie totale, à la traversée de la section S, par rapport au plan de comparaison, a pour valeur

$$H = \frac{p}{\varpi} + z + \alpha\frac{V^2}{2g} = h + \alpha\frac{V^2}{2g}. \tag{1}$$

L'énergie totale du débit Q, à la traversée de la section S, est donc

$$\varpi Q H = \varpi Q\left(h + \alpha\frac{V^2}{2g}\right). \tag{2}$$

2. Si, à la sortie de S, le courant C se subdivise en diverses branches élémentaires C_1, C_2, ..., de débits Q_1, Q_2, ..., les mêmes considérations sont applicables aux sections S_1, S_2, ..., aux traversées desquelles les charges

$$H_1 = \frac{p_1}{\varpi} + z_1 + \frac{\alpha_1 V_1^2}{2g} = h_1 + \frac{\alpha_1 V_1^2}{2g} \tag{3}$$

correspondent à des énergies totales des débits Q_1, Q_2, ... :

$$\varpi Q_1 H_1 = \varpi Q_1\left[\frac{p_1}{\varpi} + z_1 + \frac{\alpha_1 V_1^2}{2g}\right] = \varpi Q_1\left(h_1 + \frac{\alpha_1 V_1^2}{2g}\right), \quad \ldots. \tag{4}$$

Le principe de la conservation de l'énergie conduit alors à écrire, dans le cas où il n'existe pas de pertes de charge :

$$Q\left[h + \frac{\alpha V^2}{2g}\right] = \sum Q_1\left(h_1 + \frac{\alpha_1 V_1^2}{2g}\right) \tag{5}$$

ou

$$QH = \sum Q_1 H_1, \tag{5'}$$

avec

(6) $$Q = \sum Q_1.$$

3. Dans le cas où le mouvement s'effectue en bloc à la traversée des sections S, S_1, S_2, ..., la charge est la même en tous les points de chacune de ces sections et l'on a

(7) $$\alpha = \alpha_1 = \alpha_2 = \ldots 1.$$

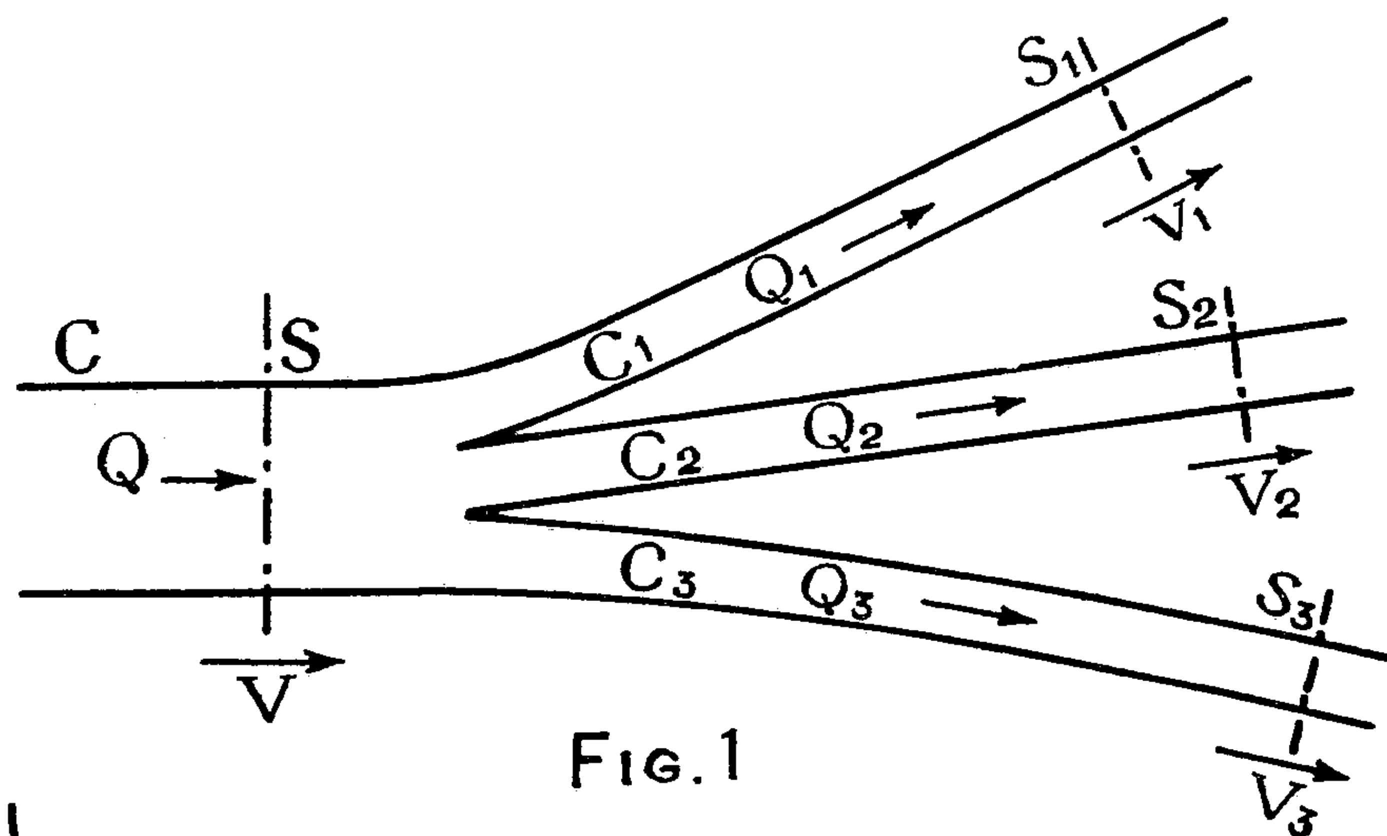


FIG. 1

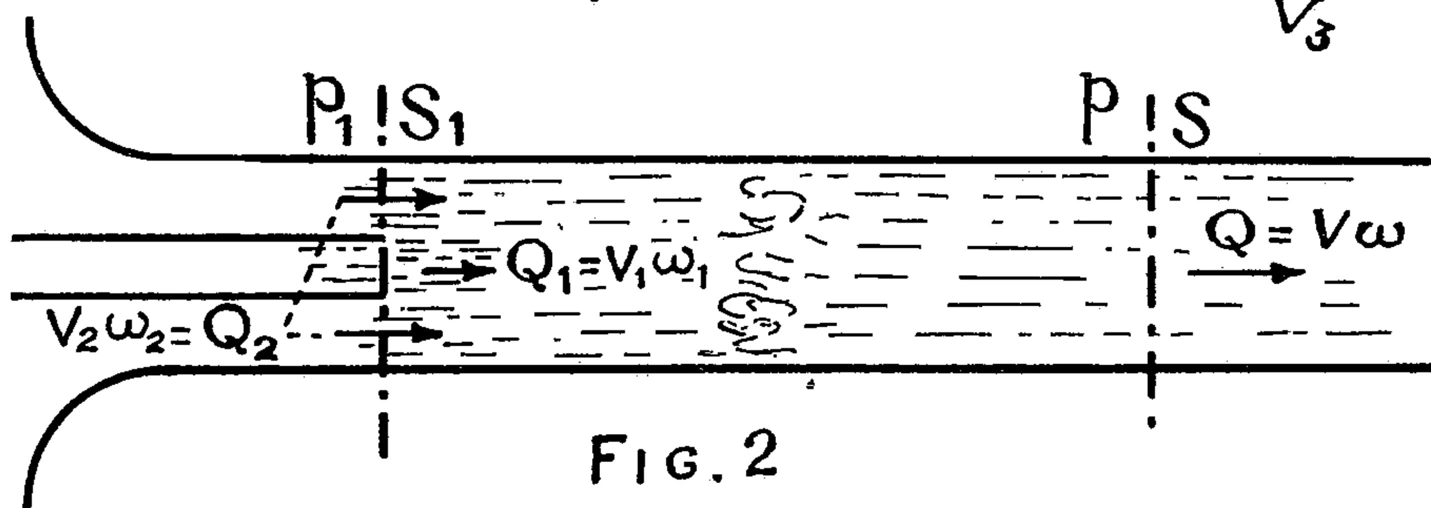


FIG. 2

En supposant toujours nulles les pertes de charge, le principe de la conservation de l'énergie exige que la charge totale soit la même dans toutes les sections, c'est-à-dire qu'on ait

(8) $$H = h + \frac{V^2}{2g} = H_1 = h_1 + \frac{V_1^2}{2g} = \ldots, \qquad \ldots.$$

Cette relation, jointe à l'équation (6), a pour conséquence immédiate l'équation (5).

Il est essentiel de remarquer que cette relation (8) n'est valable que dans l'hypothèse du mouvement en bloc où nous nous sommes placé. Dans le cas où la répartition des vitesses et, par suite, celle de l'énergie ne sont pas uniformes dans les sections S, S_1, S_2, ..., les relations (5) et (6) demeurent valables, mais les relations (7) et (8) disparaissent; les charges totales dans les diverses sections S, S_1, S_2, ... peuvent avoir des valeurs différentes.

4. Restons dans le cas général de la répartition non uniforme des vitesses et donc de l'énergie aux divers points des sections S, S_1, ... et supposons qu'il existe des pertes d'énergie.

Soit H'_1 la charge moyenne, à la traversée de la portion de la section S correspondant au débit Q_1 qui, plus à l'aval, traverse S_1, dans lequel la charge totale est H_1 : la perte de charge relative au débit Q_1, entre ces sections S et S_1, est mesurée par la différence $\xi_1 = H'_1 - H_1$.

En écrivant de deux façons différentes, l'expression de l'énergie totale à la traversée de S, on obtient les relations

$$(9) \qquad QH = \sum Q_1 H'_1 = \sum Q_1 (H_1 + \xi_1).$$

5. Dans le cas d'une répartition uniforme des vitesses et donc de l'énergie dans les sections S, S_1, S_2, ..., la charge est égale à H en tous les points de S, à H_1 en tous les points de S_1, ... et l'on a

$$H = H'_1 = H'_2 = \ldots.$$

On en déduit

$$(10) \qquad QH = \sum Q_1 (H_1 + \xi_1)$$

ou

$$(11) \qquad Q\left(h + \frac{V^2}{2g}\right) = \sum Q_1 \left(h_1 + \frac{V_1^2}{2g} + \xi_1\right),$$

avec

$$H = H_1 + \xi_1 = H_2 + \xi_2 = \ldots.$$

6. Considérons maintenant le système de la figure 2 : dans l'axe d'une conduite horizontale de section ω débouche un jet à grande vitesse V_1 de section ω_1, de débit $Q_1 = V_1 \omega_1$, entraînant un courant périphérique, de vitesse V_2, de section ω_2, de débit $Q_2 = V_2 \omega_2$.

Soit $Q = Q_1 + Q_2$ le débit total traversant S de section $\omega = \omega_1 + \omega_2$ avec une vitesse V définie par la relation $Q = V\omega$, la pression dynamique étant p.

Dans la section S_1, les filets sont sensiblement rectilignes et parallèles et la pression a la même valeur p_1 en tous les points de ω_1 et ω_2.

L'application du théorème d'Euler entre S_1 et S donne

$$(12) \qquad (p_1 - p)\varpi = \frac{\varpi}{g} QV - \frac{\varpi}{g} Q_1 V_1 - \frac{\varpi}{g} Q_2 V_2.$$

Posons

$$V_1 = v_1 V, \qquad V_2 = v_2 V, \qquad \omega_1 = \alpha_1 \omega, \qquad \omega_2 = \alpha_2 \omega, \qquad \text{avec } \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

On a

$$Q_1 = \omega_1 V_1 = \alpha_1 v_1 Q = q_1 Q, \qquad Q_2 = \omega_2 V_2 = \alpha_2 v_2 Q = q_2 Q,$$

avec

$$\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 = 1 \qquad \text{ou} \qquad q_1 + q_2 = 1.$$

On tire de (12)

$$\frac{p}{\varpi} = \frac{p_1}{\varpi} + \frac{V^2}{g}[\alpha_1 \rho_1^2 + \alpha_2 \rho_2^2 - 1].$$

Si l'on appelle ξ la perte de charge entre S_1 et S, rapportée au débit Q, on a

$$\varpi Q \xi = \varpi \left[Q_1 \left(\frac{p_1}{\varpi} + \frac{V_1^2}{2g} \right) + Q_2 \left(\frac{p_1}{\varpi} + \frac{V_2^2}{2g} \right) \right] - \varpi Q \left(\frac{p}{\varpi} + \frac{V^2}{2g} \right),$$

$$\xi = \alpha_1 \rho_1 \left(\frac{p_1}{\varpi} + \frac{\rho_1^2 V^2}{2g} \right) + \alpha_2 \rho_2 \left(\frac{p_1}{\varpi} + \frac{\rho_2^2 V^2}{2g} \right) - \left(\frac{p}{\varpi} + \frac{V^2}{2g} \right)$$

$$= (\alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2) \frac{p_1}{\varpi} + \frac{V^2}{2g}(\alpha_1 \rho_1^3 + \alpha_2 \rho_2^3) - \frac{p_1}{\varpi} - \frac{V^2}{2g}[2(\alpha_1 \rho_1^2 + \alpha_2 \rho_2^2) - 1]$$

ou

$$\xi = \frac{V^2}{2g}[1 - \alpha_1 \rho_1^2 (2 - \rho_1) - \alpha_2 \rho_2^2 (2 - \rho_2)] = \frac{V^2}{2g}[1 - q_1 \rho_1 (2 - \rho_1) - q_2 \rho_2 (2 - \rho_2)].$$

On vérifie aisément que si $V_1 = V_2$, ce qui entraîne $V_1 = V_2 = V$ et donc $\rho_1 = \rho_2 = 1$, on a

$$\xi = \frac{V^2}{2g}[1 - \alpha_1 - \alpha_2] = 0,$$

il n'y a plus de perte de charge.

On retrouve également la formule de Borda, dans le cas particulier où $V_2 = 0$, ce qui donne $\rho_2 = 0$, $Q_2 = 0$, $Q_1 = Q$, $q_1 = 1$ et

$$\xi = \frac{V^2}{2g}[1 - \rho_1(2 - \rho_1)] = \frac{V^2}{2g}\left[1 - 2\frac{V_1}{V} + \frac{V_1^2}{V^2} \right] = \frac{(V_1 - V)^2}{2g}.$$

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Sur quelques aspects des franges des cristaux d'oxyde de magnésium observées au microscope électronique.* Note de MM. **Gaston Dupouy** et **Frantz Perrier**.

Les cristaux d'oxyde de magnésium observés au microscope électronique présentent des franges caractéristiques. Les photographies publiées dans cette Note montrent des aspects particulièrement remarquables de ces franges; on explique également leur formation et leur disposition par rapport aux faces du cristal.

Les cristaux d'oxyde de magnésium MgO, observés au microscope électronique, donnent des images qui présentent assez souvent des franges caractéristiques; celles-ci ont été photographiées par différents auteurs (1) et leur interprétation a déjà fait l'objet de diverses publications.

Nous nous sommes proposé de rechercher les dispositions de franges les plus variées, en prenant un grand nombre de photographies; celles que nous publions montrent quelques-unes des figures ainsi obtenues dont nous décrivons certains aspects particulièrement remarquables.

Conditions expérimentales. — Nous obtenons les cristaux de MgO par combustion d'un ruban de magnésium dans l'air; les fumées blanches d'oxyde issues du ruban, sont recueillies sur plusieurs grilles porte-objets classiques utilisées en microscopie électronique.

Les images de ces cristaux sont observées dans les conditions suivantes : la tension de travail du microscope électronique est de 80 kV, le grandissement direct sur l'écran de 40 000.

Le diaphragme de l'objectif a un diamètre de 50 μ, ce qui correspond à un angle d'ouverture inférieur à 5.10^{-3} rad.

Interprétation de la formation des franges. — En général les franges observées sont rectilignes, équidistantes, successivement brillantes et sombres (*fig.* 1). Nous verrons que leur disposition est liée à la géométrie du cristal.

Heidenreich en a, le premier, donné l'interprétation géométrique que nous rappelons ici.

Considérons (*fig.* I) un faisceau incident d'électrons parallèles SI tombant sur un cristal situé dans un plan sur lequel on met au point avec l'objectif O du microscope électronique. L'orientation du cristal C est telle que l'incidence sur une famille donnée de plans réticulaires (h, k, l) soit égale à l'angle de Bragg θ. Dans ces conditions le faisceau d'électrons diffractés I. R. fait avec l'axe optique SIO un angle 2θ. Si $d_{h,k,l}$ est la distance de deux plans réticulaires successifs, on a

$$2 d_{h,k,l} \sin\theta = n\lambda,$$

où λ est la longueur d'onde des ondes associées à l'électron et n un nombre entier.

Désignons par α_0 l'angle d'ouverture de l'objectif. Considérons le cas d'une seule réflexion; si

$$2\theta > \alpha_0,$$

le faisceau d'électrons réfléchi est arrêté par le diaphragme d'ouverture D de l'objectif.

Pour les électrons accélérés sous une tension de 80 kV, $\lambda = 0{,}0417 \simeq 0{,}042$ Å. Par ailleurs, pour les cristaux de MgO, considérons, à titre d'exemple, les plans réticulaires (200); leur distance $d = 2{,}1$ Å est environ 50 fois plus grande que λ.

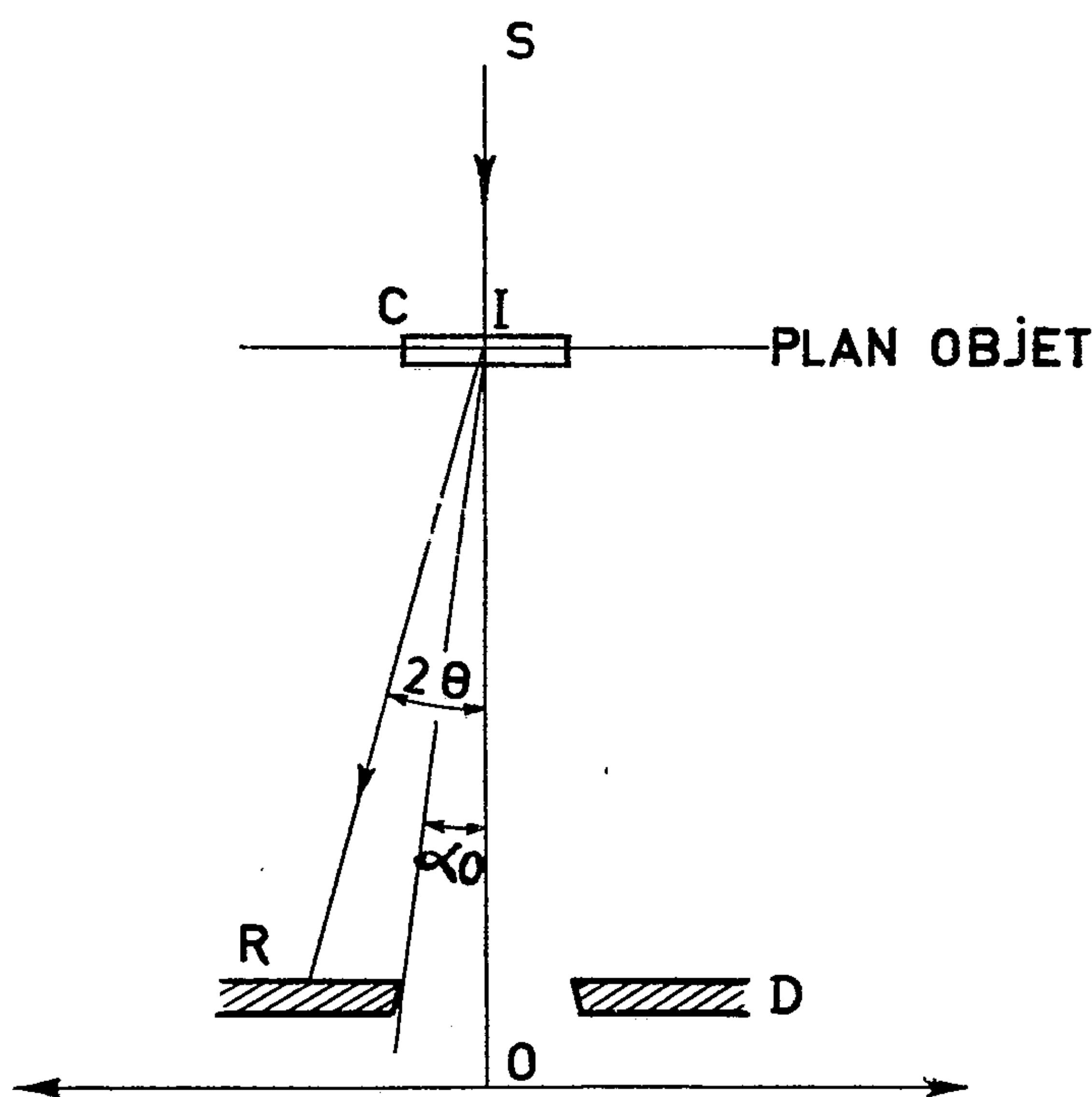


Fig. I.

Il en résulte que, pour les faisceaux diffractés du premier ordre :

$$\theta = \frac{0{,}042}{4{,}2} = 10^{-2}\,\text{rad}.$$

En raison de la très petite ouverture de l'objectif la condition $2\theta > \alpha_0$ se trouve ici remplie et les faisceaux diffractés sous l'angle 2θ ne participent pas à la formation de l'image, si bien que les régions du cristal d'où ils proviennent apparaissent opaques.

Appliquons ce qui précède au cas d'un cristal de MgO, limité par des faces qui se coupent suivant une arête B (*fig.* II) et considérons, en outre, les réflexions multiples qui peuvent se produire sur certains plans réticulaires. Il est aisé de voir que si le nombre des réflexions est impair, les électrons sont déviés d'un angle de 2θ et le diaphragme d'objectif les

arrête; si le nombre des réflexions est pair, les électrons ne seront pas déviés : ils viendront, après avoir traversé le cristal, former l'image de la partie correspondante de celui-ci.

Le nombre de réflexions croît avec l'épaisseur traversée; les franges observées sont donc caractéristiques des lieux d'égale épaisseur du cristal. Une étude générale du phénomène, faisant intervenir la théorie dynamique de la diffraction des électrons, a été donnée par R. D. Heidenreich et L. Sturkey ([8]), mais les résultats énoncés ci-dessus restent valables.

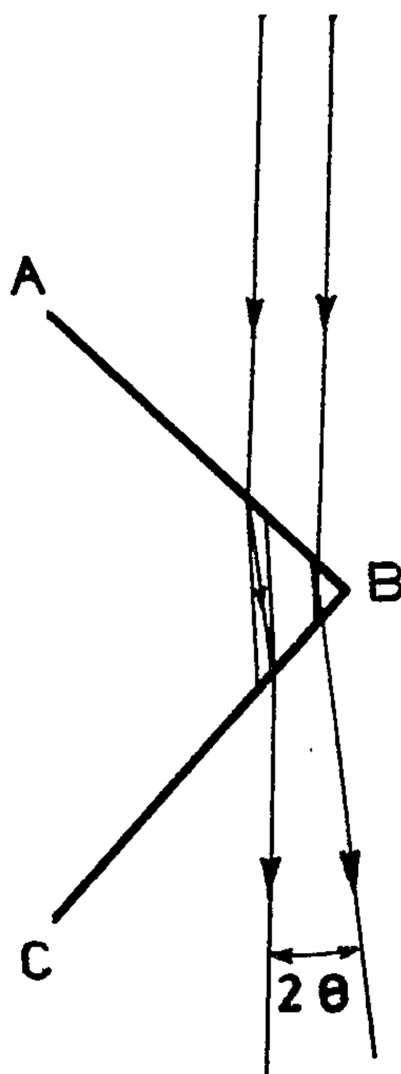


Fig. II.

Les angles θ étant très petits, le chemin l parcouru entre deux réflexions est sensiblement :

$$l = \frac{d}{\theta},$$

ce qui donne, compte tenu de la formule de Bragg :

$$l = \frac{2d^2}{\lambda}.$$

Dans l'exemple choisi précédemment, ce chemin l est égal à 100 fois la distance inter-réticulaire. D'autre part, de simples considérations géométriques montrent que la distance de deux franges consécutives de même nature (deux franges noires par exemple) est du même ordre de grandeur que l, ce qui nous conduit à la remarque suivante : l'observation des franges est due à cette circonstance favorable que l'interfrange est d'un ordre de grandeur observable au microscope électronique, tandis que la distance inter-réticulaire ne l'est pas.

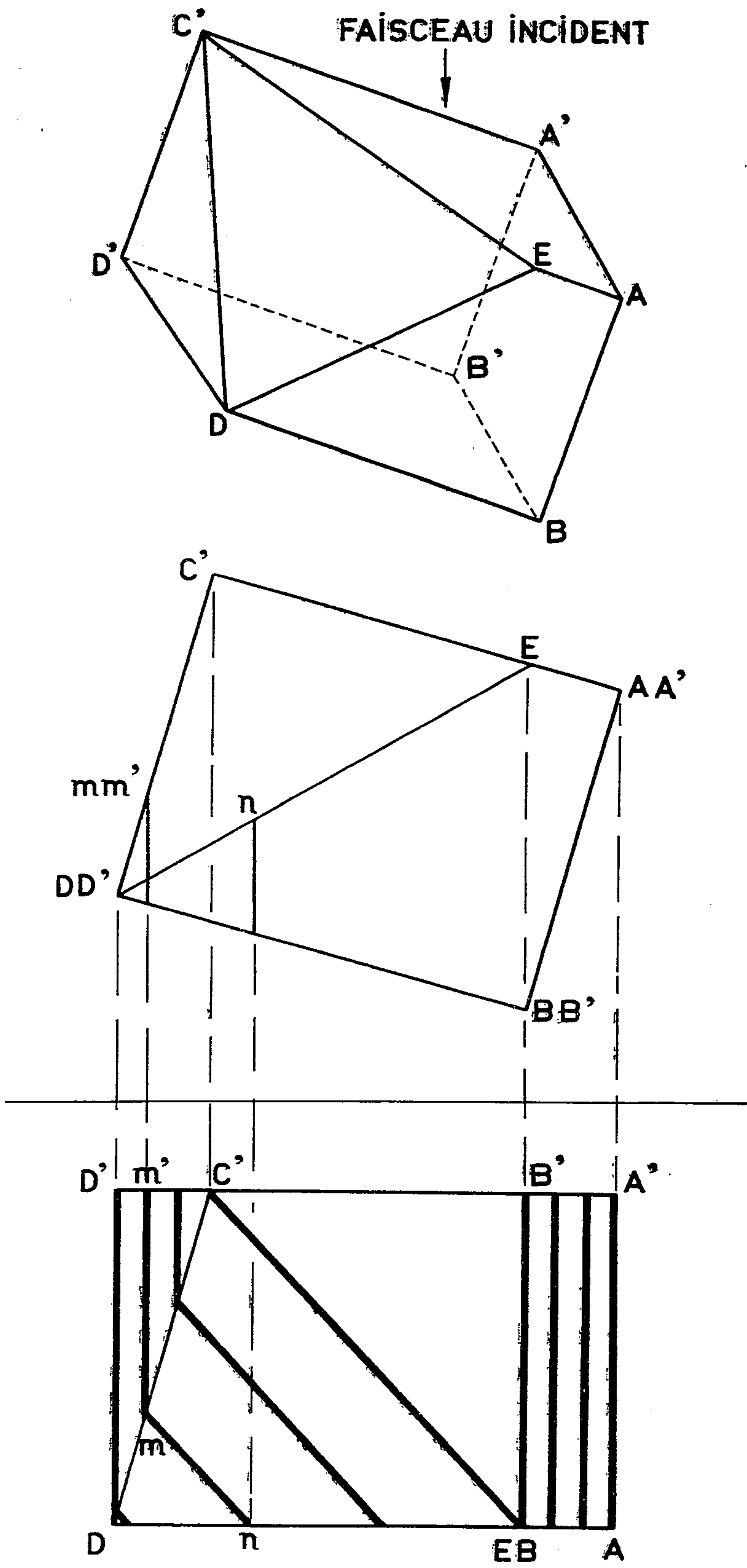
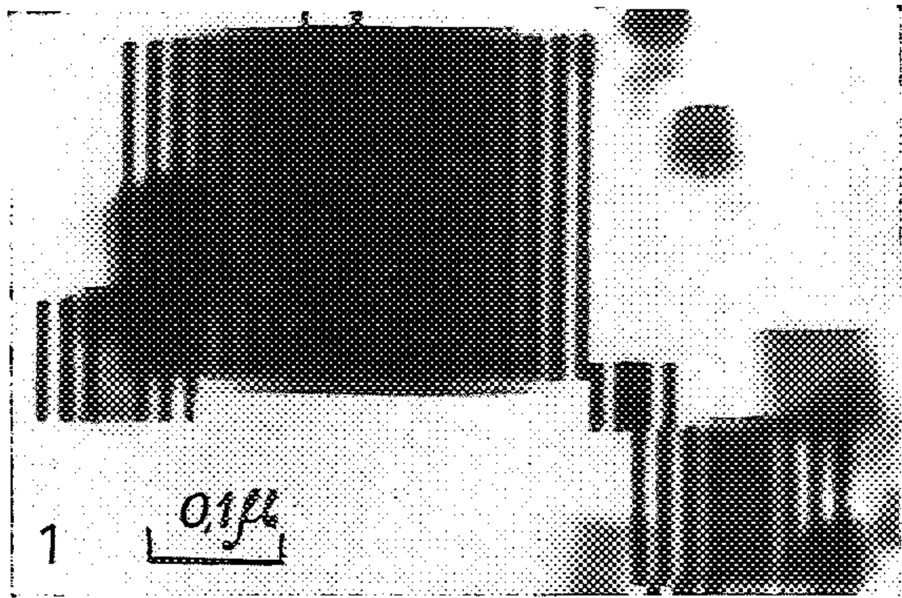
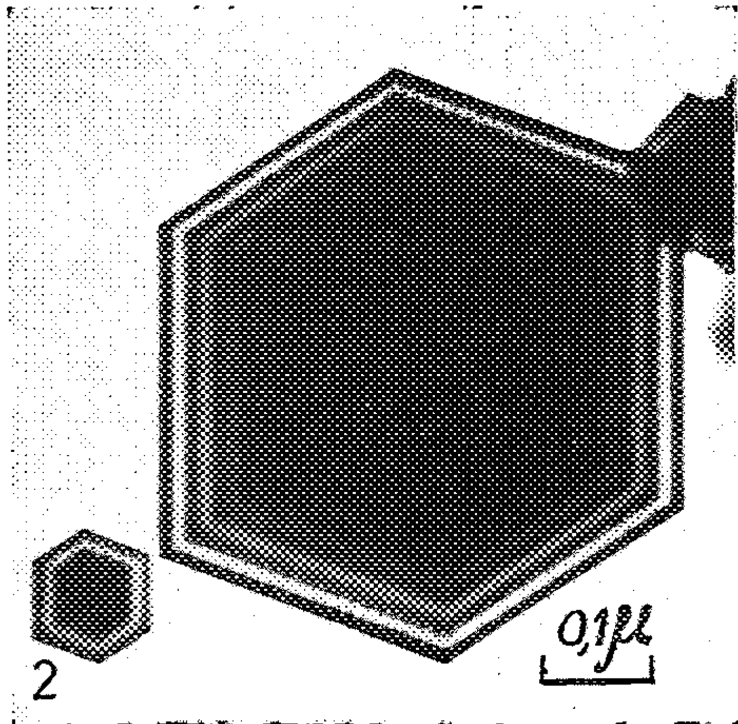
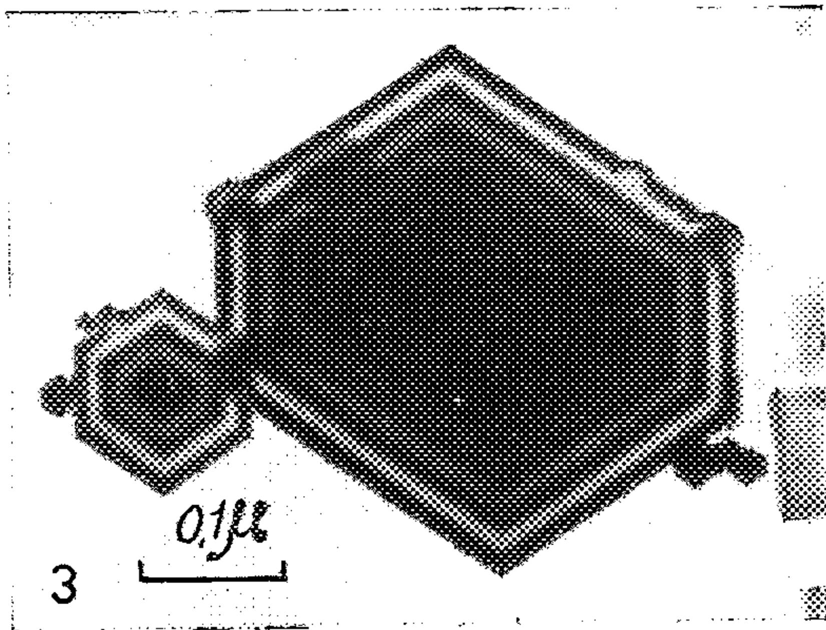
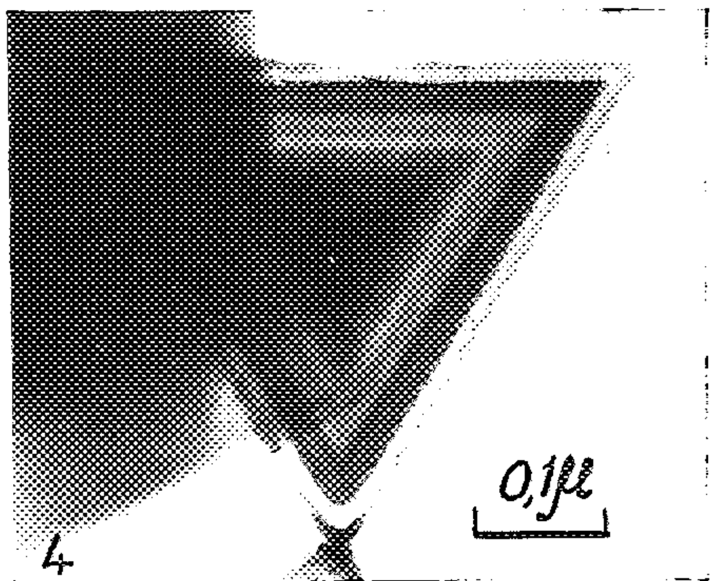


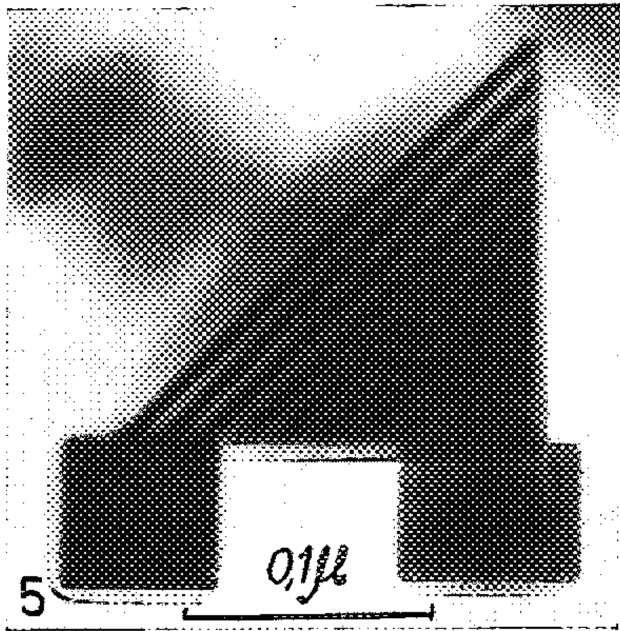
Fig. III, IV et V.

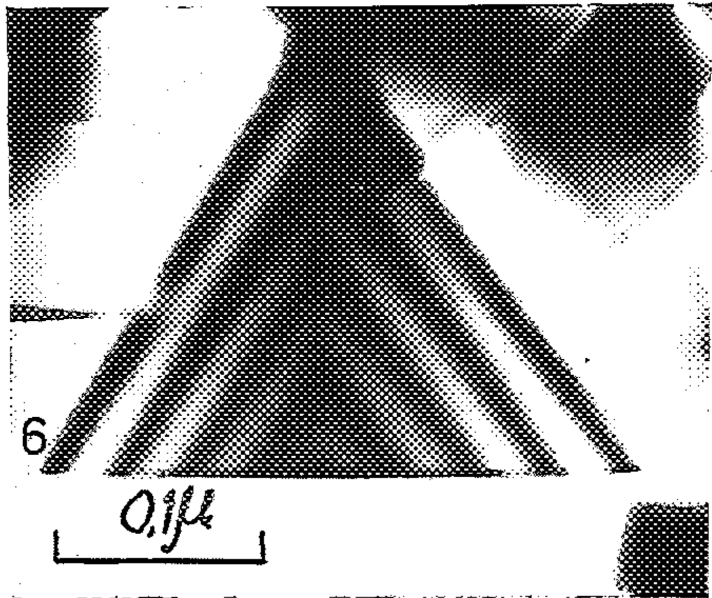

1
0,1μ


2
0,1μ

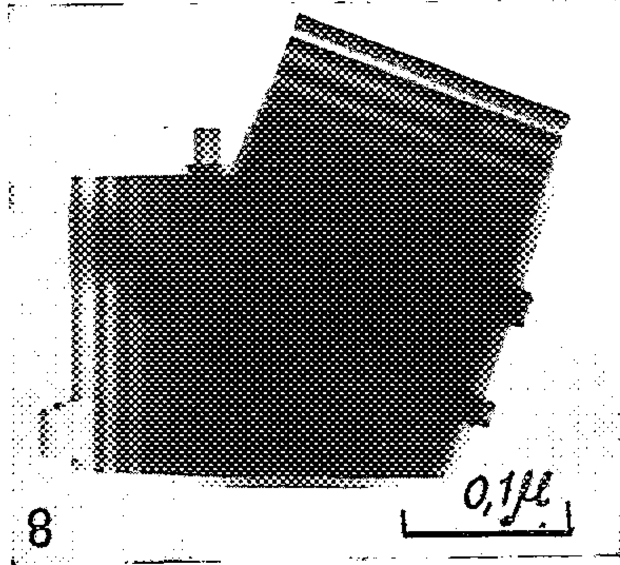

3
0,1μ

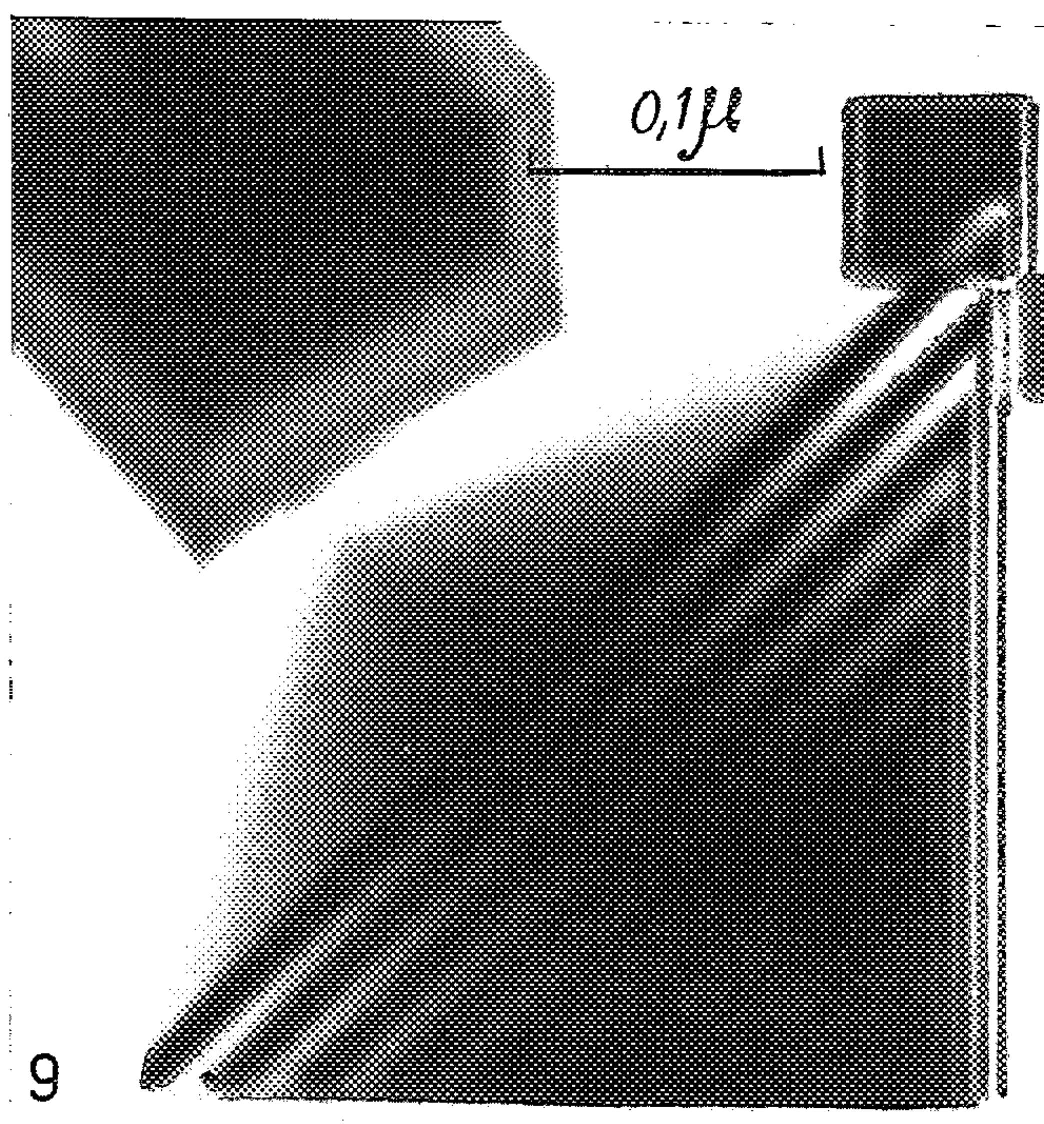

4
0,1μ

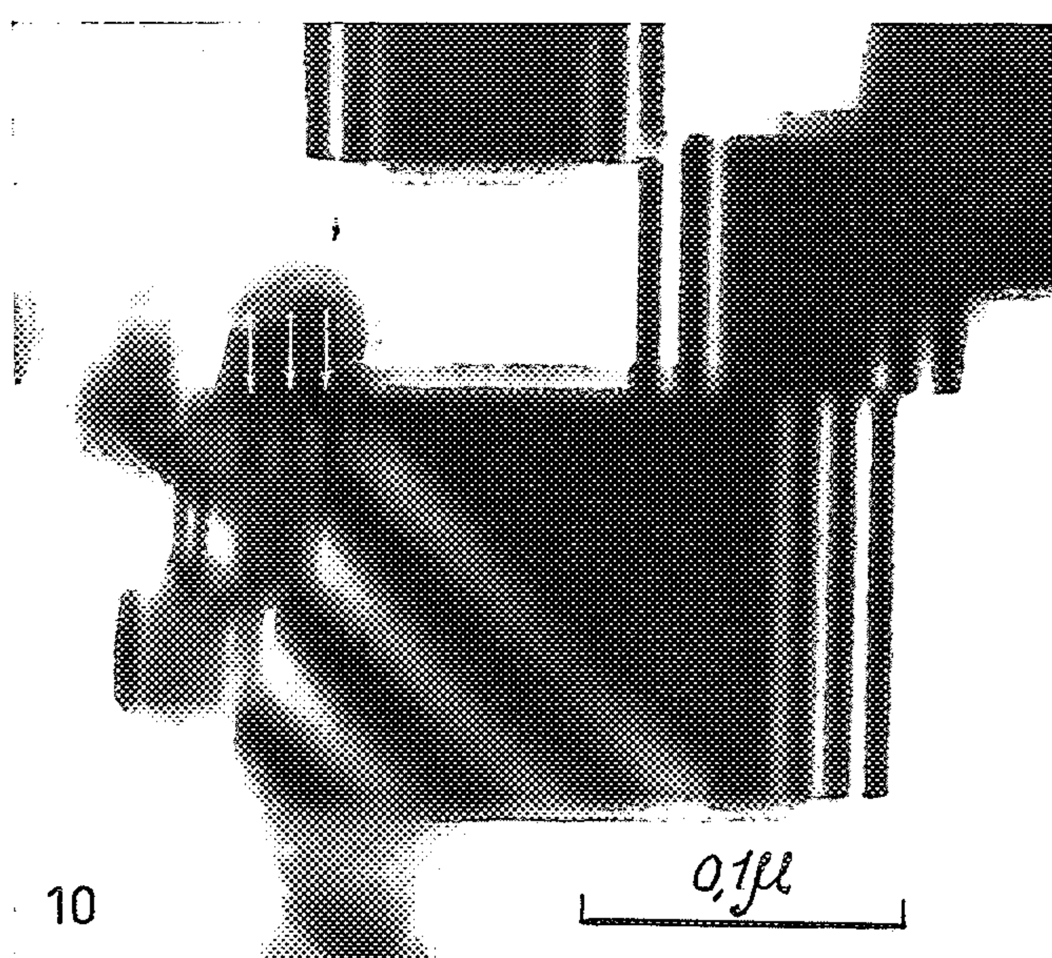

5
0,1μ


6
0,1μ


7
0,1μ


8
0,1μ


0,1μ
9


10
0,1μ

Enfin, pour interpréter les photographies obtenues, il faut se rappeler que le microscope électronique présente une profondeur de champ suffisante pour que tous les cristaux que nous avons étudiés, dont les dimensions sont de quelques dixièmes de micron, soient au point dans leur ensemble : les images obtenues ne sont donc pas nécessairement celles d'une face. Elles se trouvent délimitées par la projection sur le plan d'observation du contour apparent du cristal.

Description de quelques types de franges. — Les parcours des électrons à l'intérieur du cristal sont très peu inclinés sur l'axe optique du microscope; on peut donc dire, sans grande erreur, qu'ils sont sensiblement parallèles à cet axe. Il en résulte que *dans l'image du cristal les points d'égal éclairement correspondent à des épaisseurs égales comptées parallèlement à l'axe.*

On remarquera que si *l'orientation* de la famille de plans réticulaires par rapport au faisceau d'électrons est celle qui correspond à la réflexion de Bragg, par contre la *disposition* des franges observées sur l'image du cristal dépend aussi de la forme géométrique extérieure de celui-ci : les divers systèmes de franges rectilignes observées se raccordent le long de l'image des arêtes correspondantes du cristal, comme le montre par exemple la figure 2.

Cela permet, en particulier, de retrouver les formes des cristaux. Nous en donnons un exemple. Le cristal est représenté en perspective (*fig.* III) et par ses deux projections : verticale et horizontale, suivant les conventions de la géométrie descriptive (*fig.* IV et V). La projection horizontale (*fig.* V) fournit une figure identique à celle de la photographie 10, mais les arêtes limitant les faces du cristal qui conditionnent la disposition des franges y sont mises en évidence.

Les franges serrées de cette figure, aussi bien que les franges plus écartées, sont dues à la même famille de plans réticulaires. L'espacement plus grand des franges tient à la variation plus lente de l'épaisseur dans la région de la troncature que dans la partie cubique. La construction géométrique aide à repérer les franges, peu visibles sur le cliché, qui se trouvent marquées par des flèches dans le petit triangle à gauche de la figure.

Les cristaux cubiques (cubes ou parallélépipèdes rectangles) ont pour contour apparent des rectangles ou des hexagones selon leur orientation par rapport au faisceau d'électrons (*fig.* 1, 2 et 3).

Le tétraèdre obtenu par troncature du cube par un plan (111) donne des triangles. Le triangle équilatéral du cliché (4) correspond au cas où le plan d'observation est parallèle à la troncature. Le triangle rectangle du cliché (5) à celui où il est parallèle à une face du cube. Le triangle isocèle du cliché (6), d'angle au sommet voisin de 70°, à celui où le plan de projection est parallèle à un plan (110).

Les clichés montrent aussi des associations de cristaux (*fig.* 7). Sur le cliché (8), représentant deux cristaux maclés, on peut même vérifier que l'angle de macle est voisin de 55°.

Ces observations sont en accord avec l'étude des cristaux d'oxyde de magnésium faite par Hibi et Yada (²) en utilisant la technique des empreintes.

Le cliché (9) montre deux systèmes de franges, d'interfranges différents, parallèles aux deux côtés d'un triangle. On y remarquera qu'une frange sombre de chaque système est transformée en frange brillante grâce à l'action d'un second cristal juxtaposé au premier. Les plans réticulaires de ce cristal ramènent dans sa direction primitive le faisceau dévié par le premier cristal par réflexion de Bragg.

Nous avons laissé volontairement de côté, dans cette Note, tout ce qui se rapporte à la partie métrologique concernant la distance des franges. Par ailleurs, l'interfrange varie avec la tension accélératrice des électrons. Nous reviendrons sur ces différentes questions.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(¹) *a.* J. Hillier et R. F. Baker, *Phys. Rev.*, 61, 1942, p. 722; *b.* R. D. Heidenreich, *Phys. Rev.*, 62, 1942, p. 291; *c.* H. Boersch, *Z. Phys.*, 118, 1942, p. 706; *d.* H. Boersch, *Z. Phys.*, 121, 1943, p. 746; *e.* E. Kinder, *Naturwiss.*, 31, 1943, p. 149; *f.* W. Kossel, *Naturwiss.*, 31, 1943, p. 323; *g.* R. D. Heidenreich et L. Sturkey, *J. App. Phys.*, 16, 1945, p. 97; *h.* C. E. Hall, *J. Appl. Phys.*, 19, 1948, p. 198; *i.* F. Pernoux, *Thèse*, Lyon, 1953; *j.* K. Kanaya, *Electron Microscopy, Proc. First Regional Conference*, Tokyo, 1956, p. 114.

(²) T. Hibi et K. Yada, *J. of Electron Microscopy*, 2, 1954, p. 1.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur le remplissage des canyons sous-marins de la Méditerranée française.* Note (*) de MM. **Jacques Bourcart, Maurice Gennesseaux** et **Éloi Klimek.**

Il résulte des travaux de Marti et d'Anthoine (1936-1937), publiés en 1947, et que nous avons continués pendant une dizaine d'années ([1]), que le Précontinent des golfes du Lion et de Gênes, ainsi que ceux de la Corse et de l'Algérie sont découpés par un très grand nombre de vallées sous-marines. Celles-ci débutent, le plus souvent, par un cirque amont au voisinage de la profondeur de — 150 m et se terminent en général vers 2 700 m par de larges deltas ou cônes d'accumulation.

En 1958 et 1960, nous avons indiqué à l'Académie ([2]) que la grande vallée sous-marine de Nice était remplie, à partir de 1000 m environ de profondeur, par des alluvions fluviatiles provenant du Var et déposées en séquences régulières (structure granoclassée) : sur des sables grossiers contenant des galets ou même de gros galets, reposent des sables devenant de plus en plus fins qui passent finalement à des vases souvent riches en éléments planctoniques ou flottés. Celles-ci sont ensuite érodées et fournissent même des fragments ou des galets mous à la séquence suivante. De telles caractéristiques sont celles qui ont été décrites dans les accumulations produites par les courants de turbidité, comme celles du lac Mead, lac résultant du barrage du Colorado.

L'étude des matériaux qui comblent les canyons sous-marins présente un double intérêt : l'explication tout d'abord de la curieuse platitude du fond de la Méditerranée en dessous de 2 750 m (plaine abyssale) qui ne peut résulter que d'un comblement. Cette plaine est tout à fait comparable, sauf sa profondeur, à celles des cuvettes de l'Atlantique.

Un autre intérêt provient du fait, qu'après avoir passé en revue et rejeté à peu près tous les agents possibles du creusement des canyons sous-marins, R. A. Daly (1936) a attribué celui-ci à des « courants de turbidité ». De tels courants ont été reproduits expérimentalement par Ph. Kuenen qui leur a attribué de très grandes vitesses. Cette opinion a paru être confirmée par l'horaire des ruptures de câbles télégraphiques qui ont suivi le tremblement de terre du 8 novembre 1929 sur le Grand Banc de Terre-Neuve. Ces vitesses atteindraient 5,5 nœuds; elles ont semblé peu admissibles aux hydrauliciens. Ce creusement, pour R. A. Daly, se serait fait à la fin de la très grande régression marine qui est consécutive à la dernière période glaciaire (Wisconsin = Würmien).

Nous avons profité, cette année, sur la *Calypso*, d'un mois de calme plat, exceptionnel dans le golfe du Lion, pour entreprendre dans les autres vallées sous-marines que celle de Nice, en utilisant le carottier à chemise intérieure en matière plastique réalisé par E. Klimek, une série d'autres

carottages dans les vallées sous-marines du golfe jusqu'à la frontière espagnole (*fig.* 1, 2 et 3).

Dans la vallée centrale de la rade de Toulon, un carottage C 134 de 350 cm à 2 255 m de profondeur, a débuté par de la vase très jaune avec 74 à 80 % de teneur en eau. Sur toute sa longueur, la vase de la carotte contient de nombreux lits de sablon fin, certains atteignant 0,5 cm; en approchant de la surface, on trouve un lit de 1,5 cm, très riche en Foraminifères et en débris de Ptéropodes avec de nombreux piquants d'Oursins. Le carottage s'est arrêté dans de la vase grise compacte (40 à 43 % de teneur en eau) surmontée par 40 cm de sable moyen.

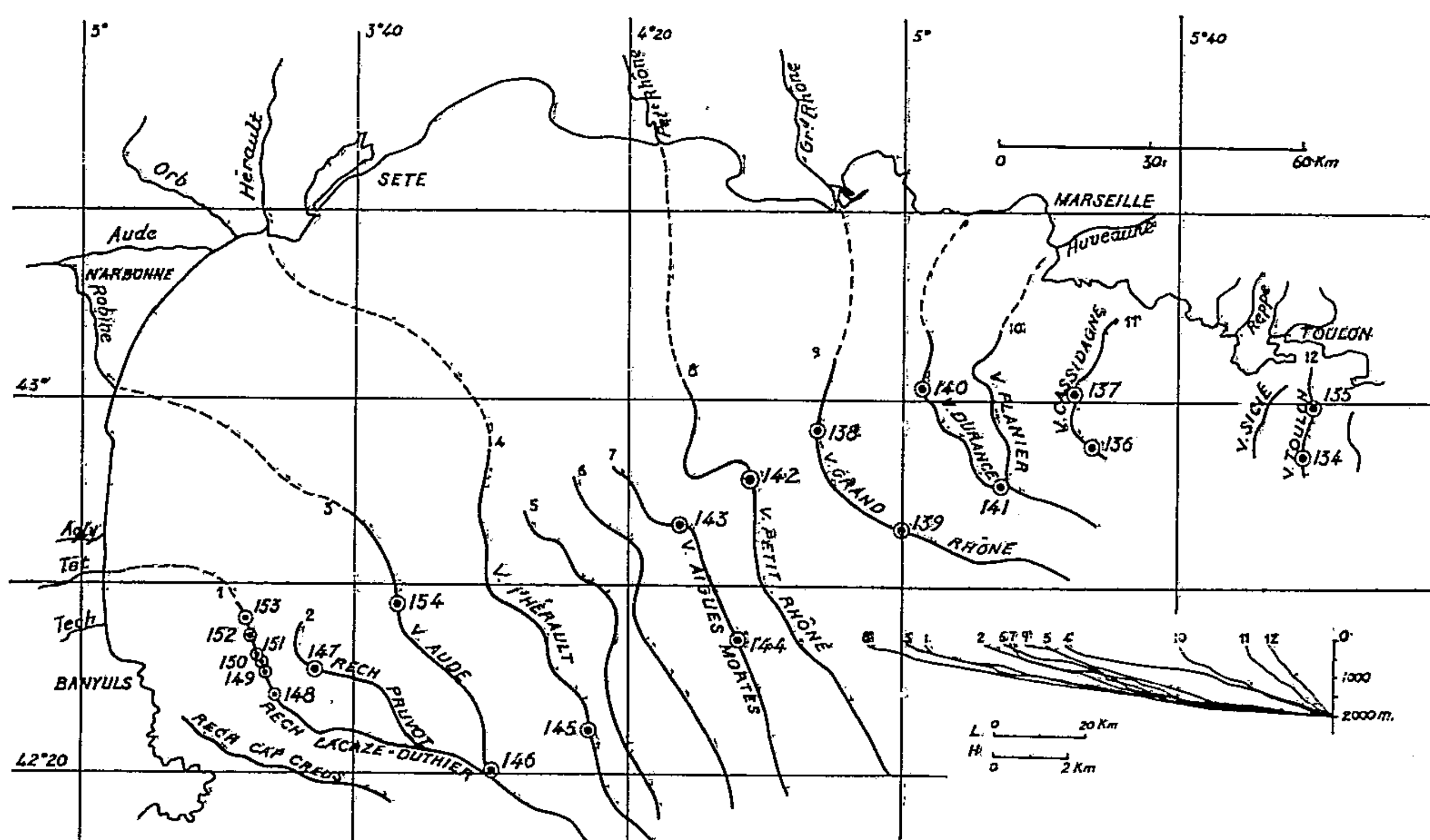


Fig. 1.

La carotte C 135, dans la même vallée, mais plus en amont, à 1280 m de profondeur, sur 515 cm de longueur, n'a traversé que de la vase, mais avec de nombreux lits de fibres de Posidonies, retenant souvent un peu de sable. Cette vase est plus riche en eau (75 à 80 %) que celle de la carotte précédente; ce qui est peut-être dû à l'élasticité qu'elle doit aux fibres de Posidonies.

Dans le canyon de la Cassidagne, plus à l'Ouest, à 1902 m de profondeur, nous avons prélevé une carotte C 136 de 285 cm de longueur. Elle est presque exclusivement faite de vase grise, compacte surtout à la base (45 cm à 30 % de teneur en eau). La suite est faite d'alternances de lits de sable fin et de vase compacte. Au-dessus se trouvent 145 cm de vase grise (23 à 30 % d'eau) avec de nombreuses passées de sable. La carotte se termine en surface par 65 cm de vase gris beige, de plus en plus oxydée.

Dans la même vallée, à 1572 m de profondeur une carotte C 137 (120 cm de long) prélevée plus en amont, était faite de sable vaseux jaunâtre tou-

jours assez liquide. Ce sable contenait à la base un galet de quartzite roulé et des éclats des schistes de Sicié (Paléozoïque) qui forment les parois du canyon, ainsi qu'un galet de variolite de type du rancien, comme on peut en récolter sur le fond de la calanque de Cassis.

La carotte C 140 a été prélevée à 896 m de profondeur dans un canyon qui semble, d'après les forages sous la Camargue de la S.N.P.L.M., prolonger l'ancienne vallée enterrée de la Durance :

Cette carotte de 317 cm de longueur est essentiellement faite de vase (21 à 29 % d'eau) avec de nombreuses traces charbonneuses, mais souvent coupée de minces lits de sable fin.

La carotte C 141 (250 cm de long), à 1960 m de profondeur, dans la même vallée, est faite de vase très compacte à la base (23 à 26 % de teneur en eau) pour 46 à 61 % dans la moitié supérieure. Quelques débris de coquilles y ont été observés.

Dans le canyon qui prolonge le Grand Rhône, la carotte C 138 (340 cm de long), à 510 m de profondeur, est formée de vase grise très homogène (28 à 31 % de teneur en eau), tachetée de matière organique noire.

Dans le même canyon, la carotte C 139 (400 cm de long), à 1600 m de profondeur, a traversé à la base 59 cm de vase très compacte qui contient tout au début des débris d'un Chlamys qui paraît néogène (26 % de teneur en eau).

Cette vase compacte est curieusement suivie d'une vase presque liquide (58 % de teneur en eau). Une autre zone de 6 cm de vase liquide est séparée par 20 cm de vase compacte. Le reste de la carotte est fait par de la vase homogène compacte dans laquelle se trouve curieusement, à 150 cm de la surface, avec plusieurs débris de coquilles, un fragment de scorie de bâtiment à vapeur de 1 cm de longueur.

La carotte C 142 (55 cm de long), a été obtenue dans le lit du Petit Rhône sous-marin, à 1010 m de profondeur. Elle débute par 440 cm de vase grise (à 30 % d'eau), puis se poursuit par une vase plus molle dans laquelle sont comprises plusieurs lentilles ou lits de sable fin ou de sablon; le tout est recouvert de vase oxydée en surface (57 % d'eau).

Dans la vallée d'Aigues-Mortes, à 932 m de profondeur, la carotte C 143, de 422 cm de longueur, s'est arrêtée sur une vase assez compacte (38 à 43 % d'eau). Elle est suivie par une couche de 5 cm de sable, suivie d'une alternance de sable fin et de vase, beaucoup plus liquide (46 à 51 % d'eau). La carotte se termine par du sable fin avec des galets de vase arrachés à un substratum plus ancien; la surface est formée par 65 cm de vase oxydée.

Dans le même canyon, la carotte C 144, de 360 cm, prélevée à 1610 m de profondeur, est formée de vase compacte (28 à 30 % d'eau), sauf dans les 20 cm supérieurs qui sont en sable gris avec des grumeaux de vase jaune liquide.

Dans le canyon qui prolonge l'Hérault, la carotte C 145 de 410 cm, à 1900 m de profondeur, est faite de vase grise compacte (21 à 28 % d'eau).

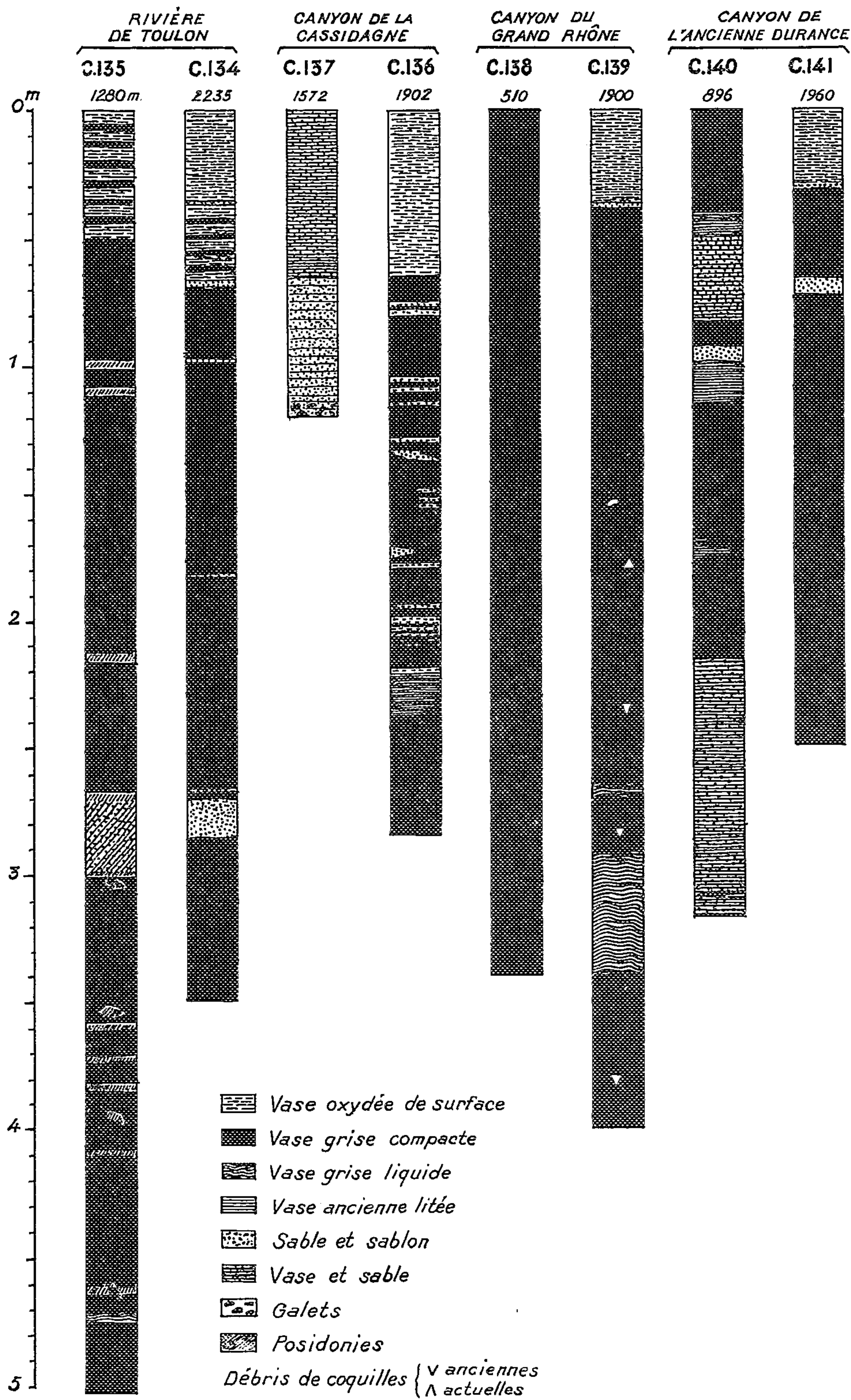

RIVIÈRE DE TOULON
CANYON DE LA CASSIDAGNE
CANYON DU GRAND RHÔNE
CANYON DE L'ANCIENNE DURANCE
C.135
C.134
C.137
C.136
C.138
C.139
C.140
C.141
1280 m.
2235
1572
1902
510
1900
896
1960
0m
1
2
3
4
5
Vase oxydée de surface
Vase grise compacte
Vase grise liquide
Vase ancienne litée
Sable et sablon
Vase et sable
Galets
Posidonies
Débris de coquilles { V anciennes / Λ actuelles

Fig. 2.

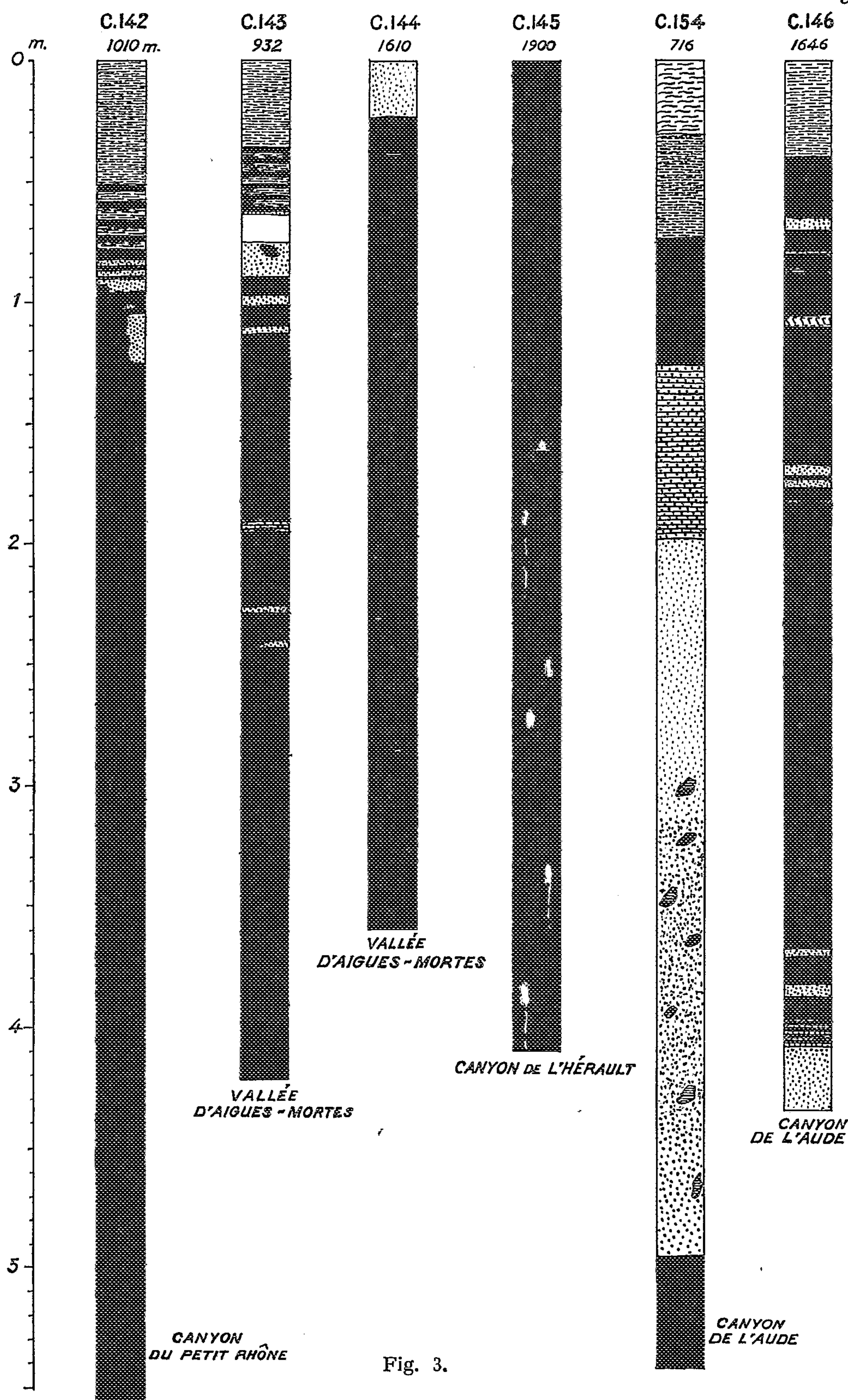

C.142
1010 m.
C.143
932
C.144
1610
C.145
1900
C.154
716
C.146
1646
0 m.
1
2
3
4
5
VALLÉE
D'AIGUES-MORTES
VALLÉE
D'AIGUES-MORTES
CANYON DE L'HÉRAULT
CANYON
DE L'AUDE
CANYON
DE L'AUDE
CANYON
DU PETIT RHÔNE

Fig. 3.

Cette vase compacte a curieusement conservé de grandes perforations, vraisemblablement dues à des Annélides; celles-ci contiennent encore une vase très liquide (65 % d'eau).

Deux carottes ont été prélevées dans le canyon qui prolonge la vallée de l'Aude (ou plus vraisemblablement celui de la Robine, courant par lequel s'écoule aujourd'hui le trop plein des eaux de ce fleuve). La base de la carotte C 146, prélevée par 1646 m de profondeur et de 435 cm de longueur, est formée par 27 cm de sable gris avec granules, gravier et débris de coquilles, le sédiment est de type absolument fluvial; cette zone est surmontée par 40 cm de vase avec lit de sablon et 174 cm de vase grise compacte (32 à 43 % d'eau). Cette dernière séquence est suivie finalement par 154 cm de vase grise très fine, alternant avec du sablon et du sable fin; elle paraît d'origine marine, car on peut y observer des couches faites de débris de Ptéropodes dont certaines atteignent 4 cm d'épaisseur.

Plus en amont, la carotte C 154 à 716 m de profondeur a 542 cm de long : elle commence par 30 cm de vase grise compacte (27 % d'eau) suivie par 318 cm de sable plus ou moins grossier, contenant quelques galets de vase; 70 cm de vase sableuse (34 à 50 % de teneur en eau) lui succèdent, suivis de 50 cm de vase grise (54 à 62 % d'eau) surmontée par 44 cm de vase jaune assez compacte (62 à 64 % d'eau) et finalement par 30 cm de vase jaune liquide, en surface.

Il semble en résulter que tous les canyons du golfe du Lion sont remplis de vase. Celle-ci présente encore une structure : passées de sable ou de sablon; poches ou perforations remplies de vase liquide. Le remplissage du ravin ne peut donc s'être fait sous forme liquide, même de boue. La vase a été introduite à l'état plastique, mais solide. Le remplissage est analogue au bétonnage d'une cavité.

Au contraire, du sable a été introduit par écoulement dans les parties profondes des canyons de la Cassidagne, de la Durance, du Petit Rhône et d'Aigues-Mortes et, surtout, dans celui de l'Aude; ce dernier surtout a toutes les caractéristiques d'un produit de crue. Les galets n'en sont pas absents, mais sensiblement moins gros que dans la vallée de Nice et surtout que dans celle de la Roya dont la pente est d'ailleurs beaucoup plus forte.

L'étude par carottage des sédiments remplissant le Rech Lacaze-Duthiers, au large de Port-Vendres, va nous offrir des faits bien différents.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) J. Bourcart, *Conférences du Centre de Recherches et d'Études Océanograph.*, n° 3, 1950; *Cong. géol. Intern.*, 19e session. Alger 1952 (paru en 1954); *Marine Nat. Bull. Inform., C. O. E. C.*, VII, 1955.

(2) J. Bourcart, G. Boillot, J. Y. Cousteau, M. Gennesseaux, E. Klimek et C. Lalou, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 116.

(3) J. Bourcart, M. Gennesseaux et E. Klimek, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3761.

[*Station Océanographique de la Vielle Forge, Villefranche-sur-Mer (Alpes-Maritimes.)*]

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Transformations qui diminuent les variations de signe et systèmes de Sturm-Liouville.* Note de M. **Isidore Hirschman**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Il existe une analogie entre les matrices normales de Jacobi (considérées comme opérateurs), et les opérateurs différentiels de type Sturm-Liouville. Dans les deux cas, si l'on note par T l'opérateur en question, et si F est une fonction jouissant de certaines propriétés, le nombre de changements de signe de [F (T) u] est inférieur ou égal à celui de u pour chaque vecteur u.

Les remarques élémentaires suivantes servent à clarifier nos résultats. Soit $S = [s(i, j)]$ $(i, j = 1, 2, \ldots, n)$ une matrice de Jacobi normale, c'est-à-dire $s(i, j) = 0$ quand $|i - j| > 1$, et $s(i, i+1)\, s(i+1, i) > 0$, $i = 1, \ldots, n-1$. De plus, on peut supposer que S est normalisé par la condition $s(i, i+1) < 0$, $s(i+1, i) < 0$. Ceci ne restreint pas la généralité parce que ou S ou $-$S satisfait toujours à cette condition. Une matrice $A = [a(i, j)$ $(i, j = 1, 2, \ldots, n)$ est dite totalement non négative (T. N. N.) si pour tout choix de $1 \leqq i_1 < i_2 < \ldots < i_k \leqq n$, $1 \leqq j_1 < j_2 < \ldots < j_k \leqq n$, on a

$$\text{dét}\, A \begin{bmatrix} i_1 & \ldots & i_k \\ j_1 & \ldots & j_k \end{bmatrix},$$

où le symbole au-dessus est le déterminant de la sous-matrice de A formée des rangs $i_1, \ldots, i_k$ et des colonnes $j_1, \ldots, j_k$. Puisqu'une matrice de Jacobi normale a ses valeurs caractéristiques réelles et distinctes, F (S) est bien définie toutes les fois que F (λ) est une fonction réelle sur le spectre σ (S) de S. Définissons

$$L^+(S) = \sup\{\lambda : \lambda \in \sigma(S)\} \qquad \text{et} \qquad L^-(S) = \sup\{-\lambda : \lambda \in \sigma(S)\}.$$

Utilisant des idées de F. R. Gantmacher et M. G. Krein [1], on peut vérifier facilement que si $a \geqq L^+(S)$ alors $aI - S$ est T. N. N. et si $b > L^-(S)$ alors $(bI + S)^{-1}$ est T. N. N. La formule de Cauchy-Binet montre que les produits des matrices T. N. N. sont encore T. N. N. Faisant application de ces idées on trouve que si

$$L^+(S) \leqq a_1 \leqq a_2 \leqq \ldots \leqq a_k, \qquad L^-(S) < b_1 \leqq b_2 \leqq \ldots \leqq b_m$$

et si

$$F(\lambda) = \frac{\prod_1^k \left(1 - \frac{\lambda}{a_i}\right)}{\prod_1^m \left(1 + \frac{\lambda}{b_j}\right)}$$

alors F(S) est T. N. N. Un théorème bien connu de I. J. Schoenberg ([2]) montre que si une matrice A est T. N. N. elle a aussi la propriété suivante : pour tout vecteur

$$u = \begin{bmatrix} u(1) \\ \vdots \\ u(n) \end{bmatrix}$$

on a $V[Au] \leqq V[u]$, où $V[u]$ est le nombre de changements de signe dans la suite $u(1), \ldots, u(n)$. Par conséquent si F a la forme ci-dessus $V[F(S)u] \leqq V[u]$ pour tout u.

Soit H maintenant l'espace hilbertien réel de fonctions $u(x)$ réelles mesurables et à carrés sommables sur $0 \leqq x < \infty$, et considérons le système de Sturm-Liouville :

$$T u \cdot (x) = q(x) - u''(x),$$
$$u(0)\cos\alpha + u'(0)\sin\alpha = 0,$$

sur H. Il existe une analogie étroite entre de tels systèmes et les matrices de Jacobi normales. Nous supposons ici que $q(x)$ est assujettie aux conditions suivantes : $q(x)$ est continu $0 \leqq x < \infty$; $\int_0^\infty (1 + x^2)\,|q(x)|\,dx < \infty$. Sous ces restrictions on voit que T est autoadjoint et que $\sigma(T)$, le spectre de T, consiste des points $0 \leqq \lambda < \infty$ qui appartiennent tous au spectre continu et d'un nombre fini de points $\lambda_m < \lambda_{m-1} < \ldots < \lambda_1 < 0$ qui appartiennent au spectre ponctuel. Soit

$$T = \int_{\sigma(T)} E(d\lambda)$$

la résolution spectrale de T sur H. Si $F(\lambda)$ est une fonction définie pour $\lambda \in \sigma(T)$ et bornée et mesurable de Borel alors

$$F(T) = \int_{\sigma(T)} F(\lambda) E(d\lambda) \tag{1}$$

est un opérateur borné sur H. Soit $L^-(T) = \sup\{-\lambda : \lambda \in \sigma(T)\}$ et définissons

$$F(\lambda) = \left[d e^{c\lambda} \prod_k \left(1 + \frac{\lambda}{b_k}\right)\right]^{-1}, \qquad \lambda \in \sigma(T), \tag{2}$$

où d est réel, $c \geqq 0$, $L^-(T) < b_1 \leqq b_2 \leqq \ldots$, $\sum_k b_k^{-1} < \infty$. Sous ces hypothèses, on peut démontrer que $V[F(T)u] \leqq V[u]$ pour tout $u \in H$. (Ici $V[u]$ est le nombre de changements de signe quand x va de zéro à l'infini.) Du reste, ce qui est plus remarquable, tous les opérateurs F (T)

qui ont cette propriété sont donnés par fonctions F de la forme (2), avec une exception. L'exception, qui n'arrive que quand $L^{-}(T) > 0$, est la fonction triviale $F(\lambda) = 0$ pour tous les $\lambda \in \sigma(T)$, sauf $\lambda = \lambda_m$. La démonstration repose sur une méthode asymptotique déjà utilisée par l'auteur [3].

(1) *Oszillationsmatrizen, Oszillationskerne, und kleine Schwingungen mechanischer Systeme*, Berlin, 1960.

(2) *Math. Z.*, 32, 1930, p. 321-328.

(3) *J. Anal. Math.* (sous presse).

(*Washington University, St. Louis, Missouri, États-Unis.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Sur les foncteurs dérivés de* $\varprojlim$. *Applications.* Note de M. **Jan-Erik Roos**, présentée par M. Jean Leray.

Soit $\mathcal{C}$ une catégorie abélienne satisfaisant à l'axiome AB 3* de (1) (les produits infinis existent), I un ensemble ordonné (non nécessairement filtrant) et $\mathcal{C}^I$ la catégorie des systèmes projectifs $A=(A_\alpha, p_\alpha^\beta)$ $\left(A_\beta \xrightarrow{p_\alpha^\beta} A_\alpha,\ \beta>\alpha\right)$ paramétrés par I. On a un foncteur additif covariant exact à gauche (limite projective) : $\mathcal{C}^I \xrightarrow{\varprojlim} \mathcal{C}$. Si $\mathcal{C}$ a suffisamment d'objets injectifs, il en est de même de $\mathcal{C}^I$, et l'on peut donc définir les foncteurs dérivés à droite $\left(\varprojlim^{(n)}\right)_{n\geq 0}$ de $\varprojlim = \varprojlim^{(0)}$. Mais sous la seule hypothèse de AB 4* (les produits infinis sont des foncteurs exacts), nous allons construire un ∂-foncteur universel exact pour $\varprojlim$: Soit

$$\Pi^k A = \prod_{\alpha_0<\ldots<\alpha_k} A_{\alpha_0\ldots\alpha_k} \qquad (A_{\alpha_0\ldots\alpha_k} = A_{\alpha_0}).$$

Définissons $\Pi^k A \xrightarrow{d^k} \Pi^{k+1} A$ par

$$(d^k)_{\alpha_0\ldots\alpha_{k+1}} = p_{\alpha_0}^{\alpha_1}\,\mathrm{pr}_{\alpha_1\ldots\alpha_{k+1}} + \sum_{j=1}^{k+1} (-1)^j\,\mathrm{pr}_{\alpha_0\ldots\hat{\alpha}_j\ldots\alpha_{k+1}}$$

où $\mathrm{pr}_{\alpha_1\ldots\alpha_{k+1}}$ est la projection de $\Pi^k A$ sur le $(\alpha_1\ldots\alpha_{k+1})^{\text{ième}}$ facteur. Nous obtenons ainsi un complexe $\Pi^* A$, et l'on voit facilement que $H^0(\Pi^* A) = \varprojlim A$. Une suite exacte dans $\mathcal{C}^I$: $0 \to A \to B \to C \to 0$ donne une suite exacte de complexes (AB 4*) : $0 \to \Pi^* A \to \Pi^* B \to \Pi^* C \to 0$, d'où une suite exacte

$$0 \to \varprojlim A \to \varprojlim B \to \varprojlim C \to H^1(\Pi^* A) \to H^1(\Pi^* B) \to \ldots.$$

Nous allons maintenant chercher une condition pour que $\Pi^* A$, muni de l'augmentation $\varprojlim A \to \Pi^0 A$, soit acyclique. La proposition suivante, jointe à la proposition 3, généralise un résultat de Zuei-Zong Yeh (2).

Proposition 1. — *Si* A *est flasque* [« star-epimorphic » dans la terminologie de (2)], *c'est-à-dire si pour chaque* $I' \subset I'' \subset I$, *l'application naturelle* $\varprojlim (A, I'') \to \varprojlim (A, I')$ *est surjective, alors* $\Pi^* A$ *est acyclique.*

La démonstration utilise induction sur n, n étant tel que $\Pi^* A$ soit acyclique en dimension $\leq n$, pour chaque A flasque, induction transfinie sur des sous-ensembles croissants de I, et le fait que la proposition 1 est vraie s'il existe un plus grand élément dans I (facile). On a finalement à faire un « diagram-chasing » simple.

PROPOSITION 2. — *Chaque* A *se plonge dans un* S *flasque.*

Prenons en effet $A_\alpha \xrightarrow{(p^\alpha_\beta)} S_\alpha = \prod_{\beta<\alpha} A_\beta$ avec les projections évidentes pour S. Combinant les propositions 1 et 2, nous obtenons

PROPOSITION 3. — *Si* $\mathcal{C}$ *est une catégorie abélienne satisfaisant à l'axiome* AB 4*, *alors les foncteurs satellites* [dans le sens de ([1]), p. 140] *de* $\varprojlim$ *existent et* $S^i \varprojlim A = H^i(\Pi^* A)$. *En particulier, les foncteurs dérivés, s'ils existent, sont égaux à* $H^i(\Pi^* A)$.

Dans ce qui suit, nous allons écrire $\varprojlim^{(n)} A$ au lieu de $H^n(\Pi^* A)$.

COROLLAIRE. — $\varprojlim^{(n)} A = 0$, $n \geqq 1$, *si* A *est flasque.*

Ceci a été démontré par Zuei-Zong Yeh dans le cas $n = 1$, $\mathcal{C}$ la catégorie des groupes abéliens. En dualisant toute la théorie, on construit un complexe $\Pi_* A$ (A système inductif) avec $H_0(\Pi_* A) = \varinjlim A$. Si maintenant $\mathcal{C}$ satisfait à AB 5 (par exemple la catégorie des modules sur un anneau), alors $H_i(\Pi_* A) = 0$, $i \geqq 1$, pour tout A, et la technique usuelle des suites spectrales appliquée à Hom $(\Pi_* A, B)$, $B \in \mathcal{C}$, donne

THÉORÈME 1. — *Si* $\mathcal{C}$ *satisfait à* AB 5 *et a suffisamment d'objets projectifs, alors il existe une suite spectrale aboutissant à* $\mathrm{Ext}^n\left(\varinjlim A, B\right)$ *et dont le premier terme est* $E_2^{pq} = \varprojlim^{(p)} \mathrm{Ext}^{(q)}(A_\alpha, B)$.

PROPOSITION 4. — *Soit* I *filtrant à droite, et* I* *une partie cofinale de* I. *Alors l'application naturelle* $\varprojlim^{(n)}(A, I) \to \varprojlim^{(n)}(A, I^*)$ *est un isomorphisme.*

PROPOSITION 5. — *Si* $I = Z^+$, *alors* A *est flasque si et seulement si chaque projection* p^α_β *est surjective.*

COROLLAIRE. — *Si* I *est filtrant à droite et admet un sous-ensemble cofinal, dénombrable, alors* $\varprojlim^{(i)} A = 0$, $i \geqq 2$ *pour tout* A.

Prenons en effet une résolution $0 \to A \to S^0 \to B \to 0$ avec S^0 flasque. (On prend comme ensemble d'indices un sous-ensemble cofinal, isomorphe à Z^+.) Il est facile de voir que chaque projection de B est surjective, donc B est flasque, ce qui démontre le corollaire, vu la proposition 4. Donc, sous l'hypothèse du corollaire à la proposition 5 la suite spectrale du théorème 1 dégénère en des suites exactes

$$0 \to \varprojlim^{(1)} \mathrm{Ext}^{n-1}(A_\alpha, B) \to \mathrm{Ext}^n\left(\varinjlim A, B\right) \to \varprojlim \mathrm{Ext}^n(A_\alpha, B) \to 0$$

qui généralisent certains résultats d'Eilenberg-Mac Lane ([3]). Parmi les nombreux résultats de commutation entre $\varprojlim$, $\varinjlim$ et autres foncteurs classiques (par exemple H*) qui se démontrent de la même manière, remarquons seulement le théorème suivant, où Λ est un anneau noethérien.

THÉORÈME 2. — *Soit* A *un système projectif de* Λ-*modules à droite,* M *un* Λ-*module à gauche* de type fini (hypothèse essentielle). *Alors il existe deux*

suites spectrales aboutissant à la même limite avec premiers termes

$$E_2^{pq} = \mathrm{Tor}_{-p}\left(\varprojlim^{(q)} A, M\right) \quad \text{et} \quad E_2^{pq} = \varprojlim^{(p)} \mathrm{Tor}_{-q}(A_\alpha, M).$$

COROLLAIRE. — *Si* $\Lambda = Z$ *et* I *satisfait aux hypothèses du corollaire à la proposition* 5, *l'application naturelle* $\left(\varprojlim A_\alpha\right) \otimes M \xrightarrow{\varphi} \varprojlim (A_\alpha \otimes M)$ *admet une factorisation*

$$\begin{array}{ccccc} 0 \searrow & & & & \nearrow 0 \\ \varprojlim^{(1)} \mathrm{Tor}_1(A_\alpha, M) & & & & \mathrm{Tor}_1\left(\varprojlim^{(1)} A_\alpha, M\right) \\ & \searrow & & \nearrow & \\ & & H & & \\ & \nearrow & & \searrow & \\ \left(\varprojlim A_\alpha\right) \otimes M & & \xrightarrow{\varphi} & & \varprojlim (A_\alpha \otimes M) \\ 0 \nearrow & & & & \searrow 0 \end{array}$$

telle que les diagonales dans ce diagramme soient exactes.

Si l'on veut remplacer M par un système projectif B avec B_β de type fini, on a besoin du théorème suivant :

THÉORÈME 3. — *Il existe une suite spectrale aboutissant à* $\varprojlim^{(n)} (A, I \times J)$, *dont le premier terme est* $E_2^{pq} = \varprojlim^{(p)}\left(\varprojlim^{(q)} (A, J), I\right)$.

Montrons finalement comment on peut modifier l'homologie de Čech (à coefficients dans un groupe abélien, pour simplifier), afin d'obtenir une théorie qui satisfait aux axiomes d'exactitude :

Les $(C_*(\mathfrak{M}, A))_{\mathfrak{M} \in P(X)}$ (les chaînes des recouvrements ouverts $\mathfrak{M}$ de l'espace topologique X) forment un système projectif de complexes paramétré par $P(X) =$ l'*ensemble* des recouvrements ouverts (U_x) de X tels que $x \in U_x$. Prenons une résolution flasque de ce système et passons à la limite projective. Nous obtenons ainsi un complexe double. Les groupes d'homologie $\tilde{H}_*$ du complexe simple associé, ont toutes les bonnes propriétés d'exactitude. De plus, si X est métrique et compacte, $\varprojlim^{(i)} (., P(X)) = 0$, $i \geq 2$, donc les deux suites spectrales du complexe double se simplifient, et l'on obtient en particulier des suites exactes

$$0 \to \varprojlim^{(1)} H_{n+1}(\mathfrak{M}, A) \to \tilde{H}_n(X, A) \to \check{H}_n(X, A) \to 0$$

($\check{H}_n =$ l'homologie de Čech). Remarquons enfin que Deheuvels [4] a introduit des groupes d'homologie d'un espace X en prenant des foncteurs dérivés d'un foncteur h_Φ qui n'est exact ni à gauche ni à droite, alors que notre procédé est probablement équivalent à prendre les foncteurs satellites de ce foncteur.

(1) A. GROTHENDIECK, *Tohoku Math. J.*, 9, 1957, p. 119-221.
(2) ZUEI-ZONG YEH, *Thèse*, Princeton, 1959.
(3) EILENBERG-MACLANE, *Ann. Math.*, 43, (55), 1942, p. 757-831.
(4) DEHEUVELS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2492.

(*Université de Lund, Suède.*)

GROUPES DE LIE. — *Convolution des courants sur un groupe de Lie.* Note de Mme **Marianne Guillemot-Teissier**, présentée par M. René Garnier.

1. Définition et propriétés générales de la convolution. — Soient S et T deux courants définis respectivement sur les variétés C^∞ orientées V et W ([1]); sur la variété C^∞ $V \times W$, canoniquement orientée, on définit le courant $S \otimes T$ comme devant vérifier :

$$\langle S\otimes T, \varphi \wedge \psi \rangle = \langle S, \varphi \rangle \langle T, \psi \rangle, \qquad \varphi \in \Pi_V^* \mathcal{D}_V, \qquad \psi \in \Pi_W^* \mathcal{D}_W$$

où $\varphi \to \Pi_V^* \varphi$ est l'application de $\mathcal{D}_V$ dans $\mathcal{D}_{V\times W}$, transposée de la projection $\Pi_V : (v, w) \to v$ de $V \times W$ dans $V [\Pi_V^* \varphi(v, w) = \varphi(v)]$. Définition analogue pour Π_W^*.

Prenons $V \times W = G \times G$, G étant un groupe de Lie orienté de dimension n; soit γ l'application de $G \times G$ sur G définie par $\gamma(x, y) = xy$. Si l'image inverse d'un compact de G coupe le support de $S \otimes T$ suivant un compact, on peut définir l'image par γ de $S \otimes T$; ce sera le *produit de convolution* $S \star T$ de S et T; on peut écrire symboliquement :

$$\langle S \star T, \varphi \rangle = \langle S_x \otimes T_y, \varphi(xy) \rangle.$$

Le support du produit de convolution est contenu dans le produit (au sens du groupe de Lie) des supports. Si S et T sont de degrés respectifs p et q, $S \star T$ est de degré $p + q - n$, et nul si $p + q < n$. S, T, U étant trois courants sur G, si, dans l'application $(x, y, z) \to xyz$ de $G \times G \times G$ sur G l'image inverse d'un compact de G coupe le support de $S \otimes T \otimes U$ suivant un compact, on a

$$S \star (T \star U) = (S \star T) \star U.$$

Si δ_a est le courant de support ponctuel a de degré n, défini par $\langle \delta_a, \varphi \rangle = \varphi(a)$, on a

$$\delta_a \star T = \tau_a^g T \qquad \text{et} \qquad T \star \delta_a = \tau_a^d T$$

[τ_a^g (resp. τ_a^d) désignant la translation à gauche $x \to ax$ (resp. à droite $x \to xa$)]. La différentielle de $S \star T$ est $d(S \star T) = S \star dT + (-1)^{n-q} dS \star T$ (q degré de T). Si G est commutatif, $S \star T = (-1)^{(n-p)(n-q)} T \star S$ (p et q degrés de S et T) ([2]).

2. Vecteurs tangents. — Soit V une variété orientée de dimension n; à une dérivation (ou vecteur tangent) X_a en un point a de V, nous pouvons faire correspondre deux courants de support ponctuel a : 1° le courant $\overset{n}{X}_a$ de degré n, défini par la dérivation $\langle \overset{n}{X}_a, f \rangle = X_a(f)$ pour toute fonction différentiable f; 2° le courant $\overset{n-1}{X}_a$ de degré $n - 1$, tel que pour toute forme φ

de degré 1, $\langle \overset{n-1}{X}_a, \varphi \rangle$ est le produit scalaire du covecteur $\varphi(a)$ et du vecteur X_a. Si φ est la différentielle d'une fonction f, on a

$$\langle \overset{n-1}{X}_a, df \rangle = \langle \overset{n}{X}_a, f \rangle = X_a(f).$$

Il en résulte que $\overset{n}{X}_a = (-1)^n d\overset{n-1}{X}_a$.

Un champ de vecteurs différentiable ξ détermine deux applications linéaires de $\mathcal{D}_V$ dans lui-même; la *dérivation* $\theta(\xi)$ et le *produit intérieur* $i(\xi)$. Soit T un courant de degré p; pour avoir des définitions de $\theta(\xi)T$ et $i(\xi)T$ qui restent vraies quand T est une forme, nous posons

$$\langle \theta(\xi)T, \varphi \rangle = -\langle T, \theta(\xi)\varphi \rangle \quad \text{et} \quad \langle i(\xi)T, \varphi \rangle = (-1)^{p+1}\langle T, i(\xi)\varphi \rangle.$$

3. Cas d'un groupe de Lie. — La variété étant celle d'un groupe de Lie G orienté de dimension n, désignons par X un vecteur tangent à l'origine du groupe. a étant un élément quelconque de G, $\overset{n}{X} \star \delta_a$ (resp. $\delta_a \star \overset{n}{X}$) est la dérivation au point a définie par le *champ de vecteurs invariant à droite* (resp. à gauche) déterminé par sa valeur X à l'origine. $\overset{n-1}{X} \star \delta_a$ (resp. $\delta_a \star \overset{n-1}{X}$) est le courant de degré $n-1$ associé à cette dérivation. On montre que

$$\overset{n}{X} \star T = -\theta_d(X)T \quad \text{et} \quad \overset{n-1}{X} \star T = (-1)^{p+1} i_d(X)T \quad (p \text{ degré de T}),$$
$$T \star \overset{n}{X} = -\theta_g(X)T, \quad T \star \overset{n-1}{X} = (-1)^{n+1} i_g(X)T;$$

$\theta_d(X)$ et $i_d(X)$ [resp. $\theta_g(X)$ et $i_g(X)$] désignant la dérivation et le produit intérieur par le champ invariant à droite (resp. à gauche) déterminé par sa valeur X à l'origine.

Si X et Y sont deux multivecteurs à l'origine, $X \star Y = X \wedge Y$; l'*algèbre extérieure des multivecteurs coïncide avec leur algèbre de convolution.*

Si X est un multivecteur à l'origine de dimension q, T un courant de degré p :

$$X \star T = (-1)^{q(p+1)} i_d(X)T, \quad T \star X = (-1)^{q(n+1)} i_g(X)T.$$

Algèbre de Lie. — De la définition

$$\theta_g(X)\theta_g(Y) - \theta_g(Y)\theta_g(X) = \theta_g[X, Y],$$

on déduit

$$\overset{n}{X} \star \overset{n}{Y} - \overset{n}{Y} \star \overset{n}{X} = [X, Y]^{n}, \quad \overset{n}{X} \star \overset{n-1}{Y} - \overset{n-1}{Y} \star \overset{n}{X} = \overset{n-1}{X} \star \overset{n}{Y} - \overset{n}{Y} \star \overset{n-1}{X} = [X, Y]^{n-1}.$$

4. Régularisation. — Soit T un courant de degré p, α une forme $\in \mathcal{D}_G$ de degré q, $T \star \alpha$ et $\alpha \star T$ sont des formes C^∞ vérifiant

$$(T \star \alpha)(y) = (-1)^{q(n-p)} \langle T(x), \alpha(x^{-1}y) \rangle,$$
$$(\alpha \star T)(y) = (-1)^{(n-q)(p+q)} \langle T(x), \alpha(xy^{-1}) \rangle.$$

Opération de symétrie. — Pour définir la transformation $T \to \check{T}$ de $\mathcal{D}'_G$ dans lui-même, qui, lorsque le courant est une forme α, vérifie $\check{\alpha}(x) = \alpha(x^{-1})$, nous posons

$$\langle \check{T}, \varphi \rangle = (-1)^n \langle T, \check{\varphi} \rangle,$$

d'où

$$(S \star T)^{\vee} = \check{T} \star \check{S} (-1)^{(p+q)n+pq} \qquad (p \text{ degré de S, } q \text{ degré de T}),$$

$$\langle S, \varphi \rangle = (-1)^{n-p} \operatorname{Tr}(S \star \check{\varphi}) = (-1)^{np} \operatorname{Tr}(\varphi \star \check{S}),$$

$$\langle S \star T, \varphi \rangle = \langle S, \varphi \star \check{T} \rangle (-1)^{n(p+1)+pq} = \langle T, \check{S} \star \varphi \rangle (-1)^{n(p+q+1)+(q+1)p}.$$

Si Y est un multivecteur de dimension q, $Y^{\vee} = (-1)^{(n-q)} Y$; si $\overset{n}{X}$ est une dérivation (degré n) à l'origine, $(\overset{n}{X})^{\vee} = (-1)^{n-1} \overset{n}{X}$.

5. Courants de support ponctuel et opérateurs invariants. — Soit D un opérateur différentiel C^{∞}; il définit un champ C^{∞} de courants ponctuels de degré n, le courant D_a de support a étant défini par $\langle D_a, \varphi \rangle = D\varphi(a)$. Réciproquement un champ C^{∞} de courants ponctuels définit un opérateur différentiel C^{∞}. L'application $D \to D_e$ de l'espace Δ^d des opérateurs différentiels *invariants à droite* dans l'espace $\mathcal{E}'_e$ des courants de support l'origine, *est bijective*. Si $A \in \mathcal{E}'_e$ et si D est défini par $D_a = \tau^d_a A$, on a $D\varphi = (-1)^n \check{A} \star \varphi$; l'application qui à $D \in \Delta^d$ fait correspondre $(-1)^n \check{D}_e \in \mathcal{E}'_e$ est un homomorphisme (donc isomorphisme) d'algèbres pour la composition des opérateurs différentiels et la convolution dans $\mathcal{E}'_e$. On déduit de ces propriétés l'isomorphisme entre les algèbres Δ^d, $\mathcal{E}'_e$ et $\mathfrak{U}$, algèbre enveloppante universelle de l'algèbre de Lie de G.

(1) Pour les propriétés générales des courants et les notations, *voir* De Rham, *Variétés différentiables*, Hermann, Paris. Les courants envisagés ici sont *impairs*; le *degré* est toujours celui d'une forme ou d'un courant *homogène*.

(2) La convolution des courants a été étudiée, dans des espaces plus généraux, par F. Norguet dans sa *Thèse* (1960) et J. Braconnier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 60.

(2, *rue du Val-de-Grâce, Paris*, 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le rôle de l'hypothèse de Stone en théorie de la mesure.* Note (*) de M. **Michel Métivier**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Une condition nécessaire et suffisante d'existence d'un espace de représentation au sens de H. Bauer est donnée; cette condition est strictement plus faible que l'hypothèse usuelle de M. H. Stone. Le rôle topologique de ces hypothèses est mis en évidence.

1. Position et énoncé du problème. — $\mathcal{R}$ désigne dans ce qui suit un espace vectoriel sur $\mathbf{R}$ de fonctions numériques finies, définies sur un ensemble E, tel que env. sup $(f, g) \in \mathcal{R}$ pour tout $(f, g) \in \mathcal{R} \times \mathcal{R}$.

Pour la définition des mesures abstraites nous renvoyons à Bourbaki (1). Si μ est une mesure abstraite sur $\mathcal{R}$ et $L^1(\mu)$ l'espace de Banach des classes d'équivalence mod μ de fonctions intégrables, on sait, en utilisant un résultat très général de S. Kakutani (2), qu'on peut construire un espace localement compact $E'(\mu)$ et une mesure μ' sur $E'(\mu)$ tels que $L^1(\mu)$ et $L^1(\mu')$ soient isomorphes en tant qu'espaces de Banach et espaces de Riesz. Afin d'obtenir un théorème de représentation évitant certains inconvénients de l'espace de Kakutani [notamment E' fonction de μ et $E'(\mu)$ non homéomorphe à E dans le cas où E est localement compact et où $\mathcal{R} = \mathcal{K}(E)$], H. Bauer (3) a introduit une hypothèse supplémentaire utilisée déjà par M. H. Stone (4), et dont L. H. Loomis avait souligné l'importance (5). Nous désignons cette hypothèse par (S) :

(S) Si $f \in \mathcal{R}$, alors env. inf. $(1, f) \in \mathcal{R}$.

Cette hypothèse est suffisante pour obtenir un espace de représentation E' localement compact et une application φ de E dans E' vérifiant (6), (7) :

(1.1) $\varphi(E)$ est partout dense dans E'.

(1.2) Toute fonction $f \in \mathcal{R}$ peut se représenter [de façon necessairement unique en vertu de (1.1)] par $f = f' \circ \varphi$, f' étant définie sur E', continue, à valeurs dans $\overline{\mathbf{R}}$ et s'annulant à l'infini.

(1.3) L'homomorphisme injectif : $f \to f'$ étant désigné par Φ, et $\mathcal{K}(E')$ désignant l'espace de Riesz des fonctions continues sur E' à support compact, la restriction μ^0 à $\mathcal{R}^0 = \Phi^{-1}[\Phi(\mathcal{R}) \cap \mathcal{K}(E')]$ de toute mesure abstraite μ sur $\mathcal{R}$ peut se mettre de façon unique sous la forme $\mu^0 = \mu' \circ \Phi$, μ' étant une mesure de Radon sur E'.

Ces propriétés entraînent d'ailleurs à elles seules $\mu(f) = \mu'(\Phi(f))$ quel que soit $f \in \mathcal{R}$, et l'isomorphie en tant qu'espaces semi-normés et espaces de Riesz de $\mathcal{L}^p(\mu)$ et $\mathcal{L}^p(\mu')$ (8).

La condition (1.3) est évidemment équivalente à la suivante :

(1.3') $\Phi(\mathcal{R}) \cap \mathcal{K}(E')$ est dense dans $\mathcal{K}(E')$ pour la topologie forte. C'est pourquoi nous posons les définitions suivantes :

Définition 1. — *On appellera espace de représentation de Bauer au sens large (en abrégé espace B. s. l.) tout couple* (φ, E') *vérifiant les hypothèses* (1.1), (1.2) *et* (1.3').

Définition 2. — $\mathcal{R}^0$ *étant un sous-espace de* $\mathcal{R}$, *constitué par des fonctions numériques bornées sur* E, *tel que env. sup.* $(f, g) \in \mathcal{R}^0$ *pour tout* $(f, g) \in \mathcal{R}^0 \times \mathcal{R}^0$, *on appelle espace de Bauer au sens restreint (en abrégé espace B. s. r.) relatif à* $\mathcal{R}^0$ *tout couple* (φ, E') *constitué par un espace localement compact* E' *et une application* φ *de* E *dans* E' *vérifiant les hypothèses* (1.1) *et :*

(1.2') *toute fonction* $f \in \mathcal{R}^0$ *peut se représenter (de façon unique) par* $f = f' \circ \varphi$, *avec* $f' \in \mathcal{K}(E')$.

(1.3'') $\Phi(\mathcal{R}^0)$ *est dense dans* $\mathcal{K}(E')$ *pour la topologie forte.*

Dans ce qui suit nous obtenons successivement des conditions nécessaires et suffisantes pour l'existence des espaces B. s. r. et B. s. l. Le rôle topologique de ces hypothèses apparaît dans le résumé des démonstrations.

2. Solution du problème restreint.

Proposition 1. — *Si* (φ, $E'_{\mathcal{R}^0}$) *existe,* $\mathcal{R}^0$ *vérifie les deux hypothèses suivantes :*

(D_1) *Quels que soient* $f \in \mathcal{R}^{0+}$ *et* $\varepsilon > 0$, *il existe* $g \in \mathcal{R}^0$ *tel que* $f(x) > 0$ *entraîne* $1 + \varepsilon \geqq g(x) \geqq 1$.

(D_2) *Quel que soit* $x \in E$, *il existe* $f \in \mathcal{R}^0$ *tel que* $f(x) \neq 0$.

Cette proposition résulte rapidement des hypothèses (1.3'') et (1.1). Nous supposons maintenant que (D_1) et (D_2) sont vérifiées. On associe alors à tout $h \in \mathcal{R}^{0+}$ l'ensemble $K_h = \{x : h(x) \geqq 1\}$ et le sous-espace $\mathcal{R}^0_h$ des fonctions de $\mathcal{R}^0$ nulles en dehors de K_h. Dès lors (D_1) exprime que $\mathcal{R}^0 = \bigcup_{h \in \mathcal{R}^0} \mathcal{R}^0_h$. Ceci permet de munir $\mathcal{R}^0$ de la topologie $\mathcal{T}^0$ suivante : chaque $\mathcal{R}^0_h$ est muni de la topologie $\mathcal{T}^0_h$ déduite de la structure uniforme de la convergence uniforme dans K_h, et ($\mathcal{R}^0$, $\mathcal{T}^0$) est l'espace localement convexe limite inductive de ses sous-espaces ($\mathcal{R}^0_h$, $\mathcal{T}^0_h$).

Proposition 2. — *Il y a identité entre le dual topologique* $\mathcal{L}^0$ *de* ($\mathcal{R}^0$, $\mathcal{T}^0$) *et l'espace de Riesz des formes linéaires relativement bornées sur* $\mathcal{R}^0$. *Le cône positif* $\mathcal{L}^{0+}$ *de* $\mathcal{L}^0$ *est complet pour la topologie faible sur* $\mathcal{L}^0$.

Théorème 1. — *Pour qu'il existe un espace de Bauer au sens restreint* (φ, $E'_{\mathcal{R}^0}$) *relatif à* $\mathcal{R}^0$, *il faut et il suffit que* $\mathcal{R}^0$ *vérifie les hypothèses* (D_1) *et* (D_2). *Si* (φ_1, $E'_{1\mathcal{R}^0}$) *et* (φ_2, $E'_{2\mathcal{R}^0}$) *sont deux solutions du problème restreint relatif à* $\mathcal{R}^0$, *il existe un homéomorphisme* Ψ *de* $E'_{1\mathcal{R}^0}$ *sur* $E'_{2\mathcal{R}^0}$ *tel que* $\varphi_2 = \Psi_0 \varphi_1$. *Pour que* $E'_{\mathcal{R}^0}$ *soit compact, il faut et il suffit qu'il existe* $\alpha > 0$ *et* $f \in \mathcal{R}^0$ *tels que* $f(x) \geqq \alpha$ *quel que soit* $x \in E$.

Pour que φ *soit injective, il faut et suffit que* $\mathcal{R}^0$ *sépare les points de* E. *Si l'on munit alors* E *de la structure uniforme la moins fine rendant uniformément continues les fonctions de* $\mathcal{R}^0$, E *est précompact et il existe un isomorphisme* $\hat{\varphi}$ *du complété* $\hat{E}$ *de* E *sur le compactifié d'Alexandroff de* $E'_{\mathcal{R}^0}$, *la restriction de* $\hat{\varphi}$ *à* E *étant* φ.

L'espace $E'_{\mathcal{R}^0}$ se construit aisément si l'on remarque que l'ensemble Σ des formes linéaires $\varepsilon_x : f \to f(x)$ pour x variant dans E, est un ensemble équicontinu pour $\mathcal{E}^0$, dans $\mathcal{L}^0$, donc relativement faiblement compact. Son adhérence faible (qui est dans $\mathcal{L}^{0+}$ d'après la proposition 2), privée de o, si o lui appartient, fournit un espace $E'_{\mathcal{R}^0}$, et l'application $x \to \varepsilon_x$ fournit l'application φ correspondante.

Pour établir l'unicité de $(\varphi, E'_{\mathcal{R}^0})$ à un homéomorphisme près, on utilise l'homéomorphie de E' et de l'ensemble des mesures de masse totale 1 à support ponctuel, muni de la topologie vague.

3. SOLUTION DU PROBLÈME LARGE.

THÉORÈME 2. — *Soit $\mathcal{R}$ satisfaisant aux hypothèses générales du début. A toute $h \in \mathcal{R}^+$ on associe l'ensemble* $K_h = \{x : h(x) \geq 1\}$. $\mathcal{R}^0$ *désigne l'ensemble des fonctions de $\mathcal{R}$ nulles en dehors d'un K_h. La condition nécessaire et suffisante pour qu'il existe un espace de Bauer au sens large $(\varphi, E'_{\mathcal{R}})$ est que $\mathcal{R}$ vérifie les hypothèses* (D_2) *et* (S') :

(S') *Quels que soient $f \in \mathcal{R}$, $\varepsilon > 0$ et α, β réels avec $0 < \alpha < \beta$, il existe $g \in \mathcal{R}^0$ tel que $| g\text{-}inf(\beta, f) + inf(\alpha, f) | < \varepsilon$.*

Si $(\varphi_1, E'_{1\mathcal{R}})$ et $(\varphi_2, E'_{2\mathcal{R}})$ sont deux solutions du problème B. s. l., *il existe un homéomorphisme Ψ de $E'_{1\mathcal{R}}$ sur $E'_{2\mathcal{R}}$ tel que $\varphi_2 = \Psi_0\, \varphi_1$.*

Pour que $\Phi(f) \in \mathcal{K}(E')$, il faut et suffit que $f \in \mathcal{R}^0$, et $(\varphi, E'_{\mathcal{R}})$ est solution du problème B. s. r. *associé à $\mathcal{R}^0$.*

THÉORÈME 3. — (S) *entraîne* (S') [9].

Remarque. — L'exemple suivant permet de prouver que (S') est strictement plus faible que (S) : E est un sous-ensemble de la droite réelle $\mathbf{R}$ tel qu'il existe un intervalle ouvert non vide de $\mathbf{R}$ dans lequel E soit dense. $\mathcal{R}$ est l'ensemble des restrictions à E des fonctions continues sur $\mathbf{R}$, représentables par intervalle par une fonction rationnelle de la forme $p(x)/q(x)$, $p(x)$ étant un polynome de degré inférieur au degré de $q(x)$, et $q(x)$ n'ayant pas de zéro (réel) dans l'intervalle où la fraction rationnelle représente la fonction continue envisagée.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) *Cf.* N. BOURBAKI, *Intégration*, chap. IV (*Actual. scient. et ind.*, nº 1175, Paris, Hermann, 1952).

(2) *Cf.* S. KAKUTANI, *Ann. Math.*, 42, 1941, p. 523-537.

(3) H. BAUER, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 85, 1957, p. 51-75.

(4) M. H. STONE, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 34, 1948, p. 337.

(5) L. H. LOOMIS, *Amer. J. Math.*, 76, 1954, p. 168-182.

(6) H. BAUER, *ibid.*, p. 63, 64 et 65.

(7) Pour une autre démonstration, *voir* aussi T. RIEDRICH, *Archiv. d. Math.*, 11, 1960, p. 206-217.

(8) H. BAUER, *ibid.*, p. 69 et suiv.

(9) H. BAUER, *ibid.*, p. 55. La démonstration s'y trouve essentiellement.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les domaines fondamentaux des fonctionnelles de type transfini.* Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur a défini antérieurement des fonctionnelles de type transfini. Pour obtenir les domaines d'existence de ces fonctionnelles, il convient de généraliser d'abord cette dernière notion; c'est ce qu'on fait dans cette Note.

1. Suivant l'idée des ensemblistes, les êtres mathématiques peuvent être définis par des ensembles de points [1]. D'autre part, on peut les définir au moyen de fonctionnelles, suivant l'idée des analystes; la théorie des fonctionnelles est donc aussi fondamentale dans les mathématiques.

Le but de cette Note est de les définir, sans faire appel à la notion cantorienne du transfini.

2. Parmi les fonctionnelles, celles qui sont simples sont fondamentales; les autres s'en déduisent en les composant arithmétiquement; on dit qu'elles sont *composées.* Le domaine des fonctionnelles simples est dit *fondamental.* Soit $\mathfrak{S}$ un domaine fondamental de fonctionnelles simples. Alors, toute fonctionnelle de $\mathfrak{S}$ est appelée *élément* de S.

3. La relation fondamentale entre les éléments d'un domaine fondamental $\mathfrak{S}$ de fonctionnelles est celle de l'égalité $=$ et elle vérifie les postulats : (A.1) $a = a$; (A.2) $a = b$ entraîne $b = a$; (A.3) $a = b$ et $b = c$ entraînent $a = c$.

4. Pour deux éléments a et b de S, si la *valeur* de b en a est définie, on dit que la suite $\langle a, b \rangle$ est *propre.*

Si la suite $\langle a, b \rangle$ est propre, on pose $a \prec b$ ou bien $b \succ a$, et sinon, on pose $a \succeq b$ ou bien $b \preceq a$. Si l'on a $a \preceq b$ et $b \preceq a$ en même temps, on pose $a \sim b$ et l'on dit qu'ils sont du même *type.* En désignant par $\rho(a)$ le type de a, on pose $\rho(a) = \rho(b)$ ou bien $\rho(a) < \rho(b)$, suivant qu'on a $a \sim b$ ou bien $a \prec b$.

Maintenant, nous posons les postulats : (A.4) Pour deux éléments a et b de $\mathfrak{S}$, $\langle a, b \rangle$ et $\langle b, a \rangle$ ne sont pas propres en même temps; (A.5) Pour trois éléments a, b et c de $\mathfrak{S}$, si $\langle a, b \rangle$ et $\langle b, c \rangle$ sont non propres en même temps, $\langle a, c \rangle$ est aussi non propre.

Dès lors, le domaine $\rho(\mathfrak{S})$ des types $\rho(a)$ $(a \in \mathfrak{S})$ est ordonné suivant la relation $\prec$.

Pour un élément α de $\rho(\mathfrak{S})$, s'il existe un élément α_0 de $\rho(\mathfrak{S})$ tel que $\alpha_0 \prec \alpha$ et que $\beta \prec \alpha$, où $\beta \in \rho(\mathfrak{S})$, entraîne $\beta \leqq \alpha_0$, on dit qu'il est *isolé* et sinon, on dit qu'il est *limite.* Si α est isolé, posons $\alpha = \alpha_0 + 1$ pour l'élément α_0 ainsi défini.

5. Pour un élément α de $\rho(\mathfrak{S})$, nous désignons par $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ le domaine des éléments a de $\mathfrak{S}$ tels que $\rho(a) = \alpha$ et nous l'appelons le *composant*

de $\mathfrak{S}$ dont le *type* est α. Posons $\mathfrak{S} = \bigcup_{\beta<\alpha} \mathfrak{R}^{(\beta)}$ et appelons-le le *segment* de $\mathfrak{S}$ dont le type est α.

Les opérations fondamentales sur les éléments de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ sont l'addition $+$, la soustraction — et la multiplication . ; et l'on pose les postulats suivants : (B.1) Pour les éléments a et b de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$, la somme $a+b$, la différence $a-b$ et le produit ab sont aussi les éléments de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$; (B.2) $a=b$ entraîne $a+c=b+c$, et $ac=bc$; (B.3) $(a+b)+c=a+(b+c)$, $(ab)\,c=a\,(bc)$; (B.4) $a+b=b+a$, $ab=ba$; (B.5) $(a+b)\,c=ac+bc$; (B.6) $(a-b)+b=a$; (B.7) Il existe un élément $e^{(\alpha)}$ de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ tel qu'on ait $e^{(\alpha)}\,a=ae^{(\alpha)}=a$ pour chaque élément a de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$.

Dès lors, $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ est un anneau commutatif. On désigne par $o^{(\alpha)}$ l'élément nul de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$.

6. Considérons maintenant les produits intérieurs d'éléments de $\mathfrak{S}$. Posons les postulats : (B.8) Si $\langle a, b \rangle$ est propre, le produit intérieur (a, b) est un élément de $\mathfrak{S}$; (B.9) Pour tous éléments a, b, c et d de $\mathfrak{S}$ tels qu'on ait $a=c$ et $b=d$, si $\langle a, b \rangle$ est propre, $\langle c, d \rangle$ est aussi propre et $(a, b)=(c, d)$; (B.10) Pour tous éléments a, b et c de $\mathfrak{S}$, si $\langle a, b \rangle$ est propre, $\langle c, (a, b) \rangle$ n'est pas propre; (B.11) Pour tous éléments a et b de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ et c de $\mathfrak{S}$, si $\langle c, a \rangle$ et $\langle c, b \rangle$ sont propres, $\langle c, a \pm b \rangle$ et $\langle c, ab \rangle$ sont aussi propres. De plus, on a $(c, a \pm b) = (c, a) = (c, b)$ et $(c, ab) = (c, a)\,(c, b)$.

7. Considérons maintenant le domaine $\mathfrak{J}$ des nombres entiers. Pour cela, posons le postulat : (C.1) Il existe un élément b de $\mathfrak{S}$ tel que $\langle a, b \rangle$ ne soit pas propre pour tout élément a de $\mathfrak{S}$; et appelons tout élément b de $\mathfrak{S}$, qui remplit la condition du postulat (C.1), un *nombre entier*. Posons $\rho\,(b)=0$ pour un nombre entier b et $e^{(0)}=1$, $o^{(0)}=0$. Dès lors, on a $\mathfrak{R}^{(0)}=\mathfrak{J}$, et le produit intérieur d'éléments de $\mathfrak{S}$ est aussi entier.

Posons les postulats : (C.2) $\sum_{k=1}^{q} a_k^2 = 0$ entraîne $a_k = 0$ $(k=1, 2, \ldots, 9)$ pour les nombres entiers a_k $(k=1, 2, \ldots, 9)$; (C.3) Pour tout nombre entier a, il existe quatre nombres entiers a_k $(k=1, 2, 3, 4)$ tels qu'on ait $\sum_{k=1}^{4} a_k^2 = a$ ou bien $-a$.

Si l'on a $a-b=\sum_{k=1}^{4} a_k^2$ pour les nombres entiers a et b, on pose $a \geqq b$ ou bien $b \leqq a$. Si l'on a $a \geqq b$ et $a \neq b$ en même temps, on pose $a > b$ ou bien $b < a$. De plus, on dit qu'un nombre entier est *positif* ou bien *négatif*, suivant que $a > 0$ ou bien $a < 0$. Puis, posons : (C.4) Pour les nombres entiers a et b tels qu'on ait $a > b$ et $b > 0$, il existe un nombre entier c tel qu'on ait $(c+1)\,a > b$ et $b \geqq ca$; (C.5) Pour les nombres entiers a et b, $a > b$ entraîne $a \geqq b+1$.

Pour l'induction mathématique, posons : (J) Pour un élément a de $\mathfrak{S}$ et un nombre p entier et positif, supposons qu'on ait 1° $(1, a) = 1$; 2° $0 < x + 1 < p$ et $(x, a) = 1$ entraînent $(x + 1, a) = 1$. Alors, on a $(x, a) = 1$ pour tout nombre x entier tel que $1 \leqq x < p$.

8. Une suite $\langle a_1, a_2, \ldots, a_n \rangle$ de n éléments de $\mathfrak{S}$ est appelée *point d'ordre n*, et leur domaine est appelé *espace fondamental* à n dimensions. En se servant des variables x_k $(k = 1, 2, \ldots, n)$ sur $\mathfrak{S}$, on peut le représenter par $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_n)$.

Alors, on peut définir la *topologie faible* sur un tel espace. En effet, pour les éléments a et b_k $(k = 1, 2, \ldots, p)$ de $\mathfrak{S}$ tels qu'on ait $\rho(b_k) \leqq \alpha$ $(k = 1, 2, \ldots, p)$ et $\alpha \in \rho(\mathfrak{S})$, nous désignons par $U^{(\alpha)}(a; b_1, b_2, \ldots, b_p)$ l'ensemble de tous les éléments x de $\mathfrak{S}$ tel qu'on ait : 1° $\rho(a) < \rho(b_k)$ entraîne $(x, b_k) = (a, b_k)$; 2° $\rho(a) = \rho(b_k)$ entraîne $x = a$; et 3° $\rho(a) > \rho(b_k)$ entraîne $(b_k, x) = (b_k, a)$ et appelons-le *voisinage faible* de type α de a. Alors, l'espace fondamental $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x)$ est topologique au sens de F. Hausdorff par rapport aux voisinages faibles de type α.

9. Étant donnés deux domaines fondamentaux $\mathfrak{S}_0$ et $\mathfrak{S}$ tels qu'on ait $\mathfrak{S}_0 \leqq \mathfrak{S}$, on peut définir une analyse sur $\mathfrak{S}$ par rapport à $\mathfrak{S}_0$. Elle est désignée par $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ et appelée une *hyper-analyse relative* sur $\mathfrak{S}$ par rapport à $\mathfrak{S}_0$.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1841, 1945, 2084, 2209 et 2275.

(*Mathematical Institute,*
Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japon.)

FONCTIONNELLES. — *Les séries de Fourier aléatoirement bornées, continues, uniformément convergentes.* Note (*) de M. **Pierre Billard**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Problèmes de probabilités en relation avec les fonctions périodiques et leurs séries de Fourier.

Nous étudions les fonctions périodiques réelles $F(x)$ définies par leurs séries de Fourier

$$(1) \qquad \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(nx + \Phi_n),$$

où les amplitudes réelles a_n sont fixées, et où les phases $\Phi_n = \Phi_n(\omega)$ sont des variables aléatoires réelles centrées, indépendantes en bloc, équiréparties modulo 2π ($\omega \in \Omega$, champ de probabilité).

Nous considérons aussi la série

$$(1') \qquad \sum_{n=1}^{\infty} a_{m_n} \cos(m_n x + \Phi_{m_n})$$

obtenue à partir de (1) en modifiant l'ordre des termes d'une façon arbitraire, mais indépendante de ω. Nous nous intéressons aux propriétés suivantes :

($\mathfrak{T}_1$) Convergence uniforme de (1).
($\mathfrak{T}'_1$) Convergence uniforme de (1').
($\mathfrak{T}_2$) Continuité de $F(x)$.
($\mathfrak{T}_3$) Appartenance de $F(x)$ à L^∞.

Nous connaissons [*cf.* (1)] des conditions explicites, portant sur les a_n, qui sont suffisantes pour que ($\mathfrak{T}_j$) soit presque sûre, et d'autres conditions qui sont nécessaires.

Ces conditions sont les mêmes pour $j = 1, 2, 3$. Nous allons en donner la raison. Nous considérons la série (1).

Théorème 1. — *Si* ($\mathfrak{T}_3$) *est presque sûre,* ($\mathfrak{T}'_1$) *est presque aussi sûre. Autrement dit, les probabilités de* ($\mathfrak{T}_1$), ($\mathfrak{T}'_1$), ($\mathfrak{T}_2$) *et* ($\mathfrak{T}_3$) *sont les mêmes, toujours* 0 *ou* 1.

Le théorème 1 résulte à simple lecture des propositions suivantes :

Proposition A. — *Si* ($\mathfrak{T}_3$) *est presque sûre,* ($\mathfrak{T}_2$) *est aussi presque sûre.*

Proposition B. — *Si* ($\mathfrak{T}_2$) *est presque sûre, il existe pour* (1') *une suite* $\{n_k\}$ *fixe, telle que les sommes partielles d'ordre* n_k *soient presque sûrement uniformément convergentes.*

Proposition C. — *Soit* $x \searrow X_n(x, \omega_n)$ *une suite de fonctions aléatoires* ($a \leq x \leq b$) $\{\omega_n\}$ *étant une suite de variables aléatoires indépendantes sur le champ* Ω. *Soit* A_n *la norme de* $X_n(x, \omega_n)$ *dans* $L^\infty([ab] \times \Omega)$. *Supposons*

que $\sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 < \infty$ *et que, pour chaque valeur fixée de* x, *les variables aléatoires* $X_n(x, \omega_n)$ *soient centrées dans* Ω. *Alors l'existence d'une suite d'indices fixe* $\{n_k\}$ *telle que les sommes partielles d'ordre* n_k *de la série*

$$\sum_{n=1}^{\infty} X_n$$

soient presque sûrement uniformément convergentes (par rapport à x*) implique la convergence uniforme presque sûre de cette série.*

Si au lieu de (1) nous considérons la série

$$\sum_{n=1}^{\infty} \pm a_n \cos nx, \tag{2}$$

où les signes + et — sont choisis au hasard, avec la même probabilité, et indépendamment les uns des autres pour les différentes valeurs de n, et que, au lieu de (1′), nous considérions une permutée (2′) de la série (2), on peut encore utiliser les propositions B et C, et l'on obtient :

THÉORÈME 2. — *Si* ($\mathfrak{T}_2$) *est presque sûre pour* (2), ($\mathfrak{T}'_1$) *est aussi presque sûre pour* (2′).

Le détail des démonstrations sera publié ultérieurement. Le lemme suivant est important dans la démonstration de la proposition A :

LEMME. — *Si* $I_1, I_2, \ldots, I_n, \ldots$ *est une suite d'intervalles ouverts que nous plaçons au hasard sur le cercle trigonométrique,* $\Phi_1, \Phi_2, \ldots, \Phi_n, \ldots$ *étant les abscisses de leurs centres, il est presque sûr que l'ensemble des points du cercle appartenant à une infinité d'entre eux ne soit pas vide, et même, soit de deuxième catégorie.*

Remarque. — Dans le cas de (2), nous ne savons pas encore si ($\mathfrak{T}_3$) presque sûre entraîne ($\mathfrak{T}_2$) presque sûre, mais si ($\mathfrak{T}_3$) est presque sûre, il est presque sûr que (2) a ses sommes partielles uniformément bornées.

Cas de plusieurs variables. — Les théorèmes 1 et 2 s'étendent aux séries

$$\sum_{n,m} a_{n,m} \cos[nx + my + \Phi_{n,m}],$$

$$\sum_{n,m} \pm a_{n,m} \cos[nx + my],$$

quand vis-à-vis de la convergence uniforme nous nous restreignons aux sommes $\sum_{n,m \leq N}$.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) J.-P. KAHANE, *Studia mathematica*, 19, 1960.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur l'analyticité de la solution du problème de Cauchy pour certaines classes d'opérateurs paraboliques.* Note (*) de M. **Takeshi Kotake**, présentée par M. Jean Leray.

On se propose dans cette Note d'étudier l'analyticité de la solution du problème de Cauchy pour certains opérateurs paraboliques à coefficients analytiques et en particulier, on démontre l'existence d'une solution élémentaire E (t, x) analytique de (t, x) pour $t > 0$.

Soit un intervalle $J = \{0 \leq t \leq 1\}$ de l'axe réel, soit R^n l'espace euclidien de dimension n avec les coordonnées $x = (x_1, \ldots, x_n)$.

Soit $L^2(J \times R^n)$, $L(R^n)$ les espaces hilbertiens formés des fonctions $u = (u_1, \ldots u_l)$, $h = (h_1, \ldots h_l)$ à valeurs vectorielles de dimension l de carré sommable dans $J \times R^n$ et R^n avec les produits scalaires :

$$|v, u; J \times R^n| = \sum_{i=1}^{l} \int_{J \times R^n} v_i \overline{u}_i \, dt \, dx,$$

$$|g, h; R^n| = \sum_{i=1}^{l} \int_{R^n} g_i \overline{h}_i \, dx.$$

Soit L un opérateur parabolique de la forme suivante :

$$L = I \frac{\partial}{\partial t} + A,$$

I étant matrice d'unité, $A = \left(\sum_{|\alpha| \leq 2m} a_\alpha^{ij} (t, x) \; \partial^\alpha / \partial x^\alpha \right)$ $(i, j \leq l)$ est un opérateur uniformément fortement elliptique d'ordre $2m$ avec les coefficients C^∞ bornés, ainsi que toutes leurs dérivées, dans $J \times R^n$, c'est-à-dire, $A_0(t, x, \xi) + A_0^*(t, x, \xi)$ est une matrice uniformément définie positive pour tout $(t, x) \in J \times R^n$ et tout $\xi \neq 0$ réel, où A^* est l'adjoint formel de A, $A_0(t, x, \xi)$, $A^*(t, x, \xi)$ sont les matrices correspondant à la partie principale de A, A^* par substitution : $\partial / \partial x \to i\xi$.

Désignons par $\mathcal{D}(J \times R^n)$ une sous famille de $L^2(J \times R^n)$, formée des fonctions de classe C^∞ à support compact. Prenons ici deux éléments $u, v \in \mathcal{D}(J \times R^n)$, v étant nul au voisinage de $t = 1$, on a alors

$$(1) \qquad |L^* v, u; J \times R^n| - |v, f; J \times R^n| = |v(0), h; R^n|$$

pour $f = L u$ et $h = u(0)$ et $L^* = - I (\partial / \partial t) + A^*$.

Cette identité nous permet de définir dans $L^2(J \times R^n)$ les extensions faible L_W et forte L_S de L avec les domaines de définition D_W et D_S respectivement, de manière suivante : $u \in D_W$ si et seulement s'il existe $f \in L^2(J \times R^n)$, $h \in L^2(R^n)$ tels qu'on ait la relation (1) pour tout $v \in \mathcal{D}(J \times R^n)$ s'annulant au voisinage de $t = 1$, et convenons d'écrire f, h par $L_W u$, $\mathrm{Tr}(u)$,

qui sont déterminés d'une façon unique par $u \in D_W$; $u \in D_S$ si et seulement s'il existe une suite $\{ u_i \}$ dans $\mathcal{D}(J \times R^n)$ telle que u_i, $L\, u_i$, $u_i(o)$ convergent respectivement vers u, f dans $L^2(J \times R^n)$ et vers h dans $L^2(R^n)$. On peut démontrer alors :

Identité des extensions faible L_W *et forte* L_S, *en d'autres termes*, $D_W = D_S$. de plus, on a :

L'application F *de* D_W *dans* $L^2(J \times R^n) \times L^2(R^n)$ *définie par*

$$F(u) = (L_W u, \mathrm{Tr}(u))$$

est biunivoque et surjective.
ceux-ci, qui résolvent sous forme abstraite le problème de Cauchy, sont des conséquences immédiates du lemme suivant :

Lemme. — *Soit* k *un entier positif quelconque et* $u \in \mathcal{D}(J \times R^n)$ *identiquement nul au voisinage de* $t = o$, *il existe alors une constante* $c_k > o$ *indépendante de* u *telle que*

$$\left| \frac{\partial u}{\partial t} ; J \times R^n \right|_k + | u ; J \times R^n |_{k+2m} \leq c_k | L u ; J \times R^n |_k,$$

où $| u ; J \times R^n |_k = \sum_\alpha | (\partial^\alpha/\partial x^\alpha)\, u, (\partial^\alpha/\partial x^\alpha)\, u ; J \times R^n |$ *pour tout multi-indice* α *avec* $| \alpha | \leq k$.

Passons maintenant au théorème concernant l'analyticité de la solution du problème de Cauchy.

Hypothèses. — (1) *Les coefficients* $\{ a_\alpha^{ij} \}$ *de l'opérateur* A *sont indépendants de la variable* t *et uniformément analytiques dans* R^n, *à savoir, il existe une constante* $c > o$ *telle que*

$$\sup_{x \in R^n, i, j, \alpha} \left| \frac{\partial^\beta}{\partial x^\beta} a_\alpha^{ij}(x) \right| \leq \beta !\, c^{|\beta|}$$

pour tout multi-indice β *où* $\beta ! = \beta_1 ! \ldots \beta_n !$.

(2) *Les données de Cauchy* f, h *sont telles que* $h \in L^2(R^n)$ *et que* $f(t, x)$ *soit analytique dans* $J \times R^n$, *par rapport au système de différenciation* $(\partial/\partial t, A)$, *c'est-à-dire, pour tout entier* k, $k' \geq o$, *on a*

$$\left| \frac{\partial^k}{\partial t^k} A^{k'} f ; J \times R^n \right| \leq k !\, (2 m k') !\, c^{k+k'},$$

A^k *étant l'opérateur itéré de* A.

Alors d'après ce qui précède, il existe une solution $u \in L^2(J \times R^n)$ telle qu'on ait $L\, u = f$ et $\mathrm{Tr}\,(u) = h$, pour laquelle on a le

Théorème. — *Sous les hypothèses* (1) *et* (2), *la solution* $u(t, x) = (u_1, \ldots u_l)$ *est une fonction à valeurs vectorielles, analytique de* (t, x) *dans le sous-domaine de* $J \times R^n$ *défini par* $t > o$.

Esquisse de la démonstration. — J' étant sous-intervalle ouvert quelconque de J, le théorème sur l'identité des extensions faible et forte, et les hypo-

thèses (1) et (2) entraînent la majoration suivante :

$$\left| \mathrm{I} \frac{\partial^k}{\partial t^k} u;\ \mathrm{J}' \times \mathrm{R}^n \right| \leq k!\, c^k$$

pour une certaine constante $c > 0$ indépendante de k.

Posons maintenant

$$\mathrm{B} = (-1)^m \frac{\partial^{2m}}{\partial t^{2m}} + \mathrm{A}\left(x, \frac{\partial}{\partial x}\right)$$

c'est un opérateur elliptique d'ordre $2m$ à coefficients analytiques défini dans $\mathrm{J} \times \mathrm{R}^n$; pour lequel on obtient facilement

$$|\mathrm{B}^k u;\ \mathrm{J}' \times \mathrm{R}^n| \leq (2km)!\, c^k,$$

où B^k est l'opérateur itéré de B, c étant nouvelle constante > 0.

Maintenant, le théorème s'ensuit du critère d'analyticité suivant, qui est déjà annoncé dans le cas de l'opérateur scalaire ([4]).

Critère d'analyticité. — *Soit, en général,* $\mathrm{B} = \left[\sum_{|\alpha| \leq m} b_\alpha^{ij}(x)\, \partial^\alpha / \partial x^\alpha \right]$ $(i, j \leq l)$ *un opérateur elliptique à coefficients analytiques dans un ouvert* Ω *de* R^n, *tel que la matrice* $\mathrm{B}_0(x, \xi) = \left[\sum_{|\alpha| = m} b_\alpha^{ij}(x)\, \xi^\alpha \right]$ *soit non singulier pour tout point* $x \in \Omega$ *et tout vecteur réel* $\xi \neq 0$. *Alors, pour qu'une fonction* $u(x)$ *à valeurs vectorielles de dimension* l *soit analytique dans* Ω, *il faut et il suffit qu'il existe une constante* $c > 0$ *indépendante de* k (*entier* ≥ 0) *telle que*

$$|\mathrm{B}^k u;\ \Omega'| \leq (km)!\, c^k$$

pour tout compact Ω' *de* Ω.

Remarque. — Selon P. D. Lax ([5]), en introduisant la norme négative et l'espace hilbertien correspondant, on peut traiter de la même façon le problème de Cauchy avec les données à valeurs « distributions »; on obtient alors :

Sous les hypothèses ci-dessus, il existe toujours une solution élémentaire $\mathrm{E}(t, x)$ *identiquement nulle pour* $t < 0$ *et analytique de* (t, x) *pour* $t > 0$.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) S. D. Eidelman, *Mat. Sb.*, 38, 1956.
(2) K. O. Friedrichs, *Comm. Pure Appl. Math.*, 7, 1954.
(3) T. Kotaké, *Proc. Japan Acad.*, 34, 1958.
(4) T. Kotaké et M. S. Narasimhan, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1549.
(5) P. D. Lax, *Comm. Pure Appl. Math.*, 8, 1955.
(6) S. Mizohata, *J. Math. Soc. Japan*, 8, nº 4, 1956.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les transformations des variétés presque hermitiennes et presque kählériennes.* Note de M. **Boubakar Ba**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans cette Note, on étudie certaines conditions dans lesquelles des transformations conformes sont des isométries et l'on obtient en même temps diverses propriétés des transformations presque analytiques des variétés presque kahlériennes.

1. Dérivées de Lie de formes et tenseurs. — Si α est un tenseur covariant d'ordre p, $\mathcal{J}$ un champ d'opérateurs sur une variété V, X un champ de vecteur, $\mathcal{L}$ (X) l'opérateur de dérivation de Lie correspondant, on a pour tous champs de vecteur t_i, les relations

$$(1)\quad [\mathcal{L}(X)\,\alpha](t_1,\,\ldots,\,t_p) = \mathcal{L}(X).\alpha(t_1,\,\ldots,\,t_p) - \sum_{i=1}^{p}\alpha(t_1,\,\ldots,\,t_{i-1},[X,\,t_i],\,\ldots,\,t_p),$$

$$(2)\quad [\mathcal{L}(X)\,\mathcal{J}](t) = [X,\,\mathcal{J}t_i] - \mathcal{J}([X,\,t_i]).$$

2. Variétés presque hermitiennes. — V désigne dans ce paragraphe une variété presque hermitienne, de dimension $2n$, de forme fondamentale ω, de métrique g et d'opérateur de structure presque complexe $\mathcal{J}$ ($\mathcal{J}^2 = -$ I).

Transformations conformes :

Théorème 1. — *Pour qu'une transformation conforme soit un automorphisme de la structure presque hermitienne il faut et il suffit qu'elle conserve* ω.

L'algèbre de Lie des transformations infinitésimales conformes conservant la structure presque symplectique coïncide avec l'algèbre de Lie des automorphismes infinitésimaux.

Transformations presque analytiques. — On appelle ainsi les transformations qui conservent la structure presque complexe. D'après (2) elles sont caractérisées par $[X,\,\mathcal{J}\,t) = \mathcal{J}\,[X,\,t]$ pour tout champ de vecteur t. De la formule (1) on déduit

$$[\mathcal{L}(X)\omega](Y,\,Z) + [\mathcal{L}(X)g](Y,\,\mathcal{J}Z) = g(Y,\,\mathcal{J}[X,\,Z] - [X,\,\mathcal{J}Z]).$$

Pour tout opérateur u sur les champs de vecteurs, et tout tenseur bicovariant τ, posons $(u\tau)\,(\alpha,\,\beta) = \tau\,(\alpha,\,u\beta)$, on a alors les relations

$$(3)\quad \boxed{\mathcal{L}(X)\omega + \mathcal{J}.\mathcal{L}(X)g + (\mathcal{L}(X)\mathcal{J})g = 0,}\qquad \boxed{\mathcal{J}.\mathcal{L}(X)\omega + (\mathcal{L}(X)\mathcal{J})\omega = \mathcal{L}(X)g;},$$

d'où l'on déduit que pour qu'une transformation infinitésimale X soit presque analytique il faut et il suffit que le tenseur

$$t(X) = \mathcal{L}(X)\omega + \mathcal{J}.\mathcal{L}(X)g$$

soit nul ou ce qui revient au même que $\mathcal{L}$ (X) et $\mathcal{J}$ opérant sur ω commutent. Signalons aussi la relation $\mathcal{J}.\mathcal{L}\,(X)\mathcal{J} + (\mathcal{L}\,(X)\mathcal{J}).\mathcal{J} = 0$.

Posons

$$T(Y, Z) = [\mathcal{J}Y, \mathcal{J}Z] - [Y, Z] - \mathcal{J}[\mathcal{J}Y, Z] + \mathcal{J}[\mathcal{J}Z, Y];$$

c'est la 2-forme vectorielle dont la nullité assure l'intégrabilité de la structure presque complexe. On montre que pour toute transformation infinitésimale X presque analytique

$$[X, T(Y, Z)] = T([X, Y], Z) + T(Y, [X, Z]).$$

3. Variétés presque kählériennes. — Dans ce paragraphe la variété sera supposée presque kählérienne ($d\omega = 0$).

Théorème 2. — *Toute transformation infinitésimale conforme, presque analytique, d'une variété presque kählérienne complète non localement euclidienne est un automorphisme.*

Si X est conforme (3) entraîne en posant $\mathcal{L}(X)\,\mathcal{J} = u$,

$$-ug = \mathcal{L}(X)\,\omega + \frac{1}{n}\,\delta\xi.\omega,$$

où ξ désigne l'image de X dans l'isomorphisme entre vecteurs et formes défini par la métrique. On vérifie de plus que $Cug = -ug$ et comme $C\omega = \omega$ on déduit

$$\mathcal{L}(X)\omega + C\mathcal{L}(X)\omega + \frac{2}{n}\,\delta\xi.\omega = 0$$

$d\omega = 0$ entraîne $\mathcal{L}(X)\omega = -dC\xi$, d'où

$$\boxed{\frac{2}{n}\,\delta\xi.\omega = dC\xi + CdC\xi.} \tag{4}$$

De sorte que les isométries sont, parmi les transformations conformes, caractérisées par l'équation $(dC + C\,dC)\,\xi = 0$.

La formule (4) entraîne $(2/n)\,d\delta\xi \wedge \omega = dC\,dC\xi$, de sorte que les homothéties sont les transformations conformes solutions de $dC\,dC\xi = 0$, car la relation $\alpha \wedge \omega = 0$ entraîne $\alpha = 0$ pour degré $(\alpha) \leqq n - 2$, puisque [(3), o. 218] l'application $\alpha \to \alpha \wedge \omega$ est injective dès que $\deg(\alpha) \leqq n - 2$. Donc pour toute variété complète presque kählérienne non localement euclidienne $dC\,dC\xi = 0$ caractérise les isoméries. En particulier les transformations presque analytiques vérifient $C\,dC\xi = d\,C\xi$, donc la relation $dC\,dC\xi = 0$, d'où le théorème énoncé.

On a, d'autre part [(1), p. 42]

$$\omega.\delta\xi = \delta(\xi \wedge \omega) + C^{-1}dC\xi = \delta(\xi \wedge \omega) + CdC\xi,$$

d'où

$$\boxed{\left(1 - \frac{2}{n}\right)\omega.\delta\xi = \delta(\xi \wedge \omega) - dC\xi,} \tag{5}$$

d'où l'on déduit, par exemple, que sur toute variété presque kählérienne compacte, par intégration, et en utilisant la relation

$$\delta\xi.\omega^n + \mathcal{L}(X)\,\omega^n = 0$$

qui résulte du fait que l'élément de volume est $(1/n!)\,\omega^n$, que

$$\|\mathcal{L}(X)\omega\|^2 = -\left(1 - \frac{2}{n}\right)\|\delta\xi\|^2,$$

ce qui permet de retrouver un théorème de Goldberg ([2]).

Toute transformation infinitésimale conforme d'une variété presque kählérienne compacte de dimension supérieure à 2 est une isométrie (c'est d'ailleurs un automorphisme).

Transformations conformes à ξ fermées. — La relation

$$d\xi - Cd\xi + MdC\xi = \xi \circ T \quad [(^3),\ \text{p. } 228]$$

donne si ξ est fermée, $M\,dC\xi = \xi \circ T$.

Or $M\,dC\xi = 0$ équivaut à $C\,dC\xi = dC\xi$, ce qui équivaut à $ug = 0$ lorsque X est conforme; or $ug = 0$ équivaut à $u = 0$, donc :

Les transformations infinitésimales conformes fermées sont presque analytiques si et seulement si $\xi \circ T = 0$. En particulier, lorsque la structure est intégrable, on a :

THÉORÈME 3. — *Sur toute variété kählérienne complète non localement euclidienne toute transformation infinitésimale fermée conforme est un automorphisme.*

Les relations précédentes entraînent en outre le résultat suivant :

Si sur une variété presque kählérienne il existe au voisinage de chaque point 2*n transformations infinitésimales presque analytiques fermées linéairement indépendantes, la structure presque complexe est intégrable.*

Transformations presque analytiques des variétés compactes. — La relation

$$\delta(\xi \wedge \omega) = \omega.\delta\xi - CdC\xi$$

donne lorsque X est presque analytique

$$\delta(\xi \wedge \omega) = \omega.\delta\xi - dC\xi = \omega.\delta\xi + \mathcal{L}(X)\omega,$$

et comme $\delta\xi.\omega^n + \mathcal{L}(X)\,\omega^n = 0$ on en déduit par intégration

$$\|\delta\xi\| = \|\mathcal{L}(X)\omega\| = \|dC\xi\|.$$

D'où le théorème :

THÉORÈME 4. — *Sur toute variété presque kählérienne compacte, une transformation infinitésimale presque analytique est un automorphisme si et seulement si elle conserve l'élément de volume* ($\delta\xi = 0$);

ee qui généralise un résultat connu pour les variétés kählériennes.

(1) A. WEIL, *Variétés kahlériennes*, Hermann, 1958.
(2) GOLDBERG, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 1960, p. 54.
(3) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des Connexions*, Cremonese, 1955.

GÉOMÉTRIE. — *Projections naturelles des tenseurs de courbure d'une variété V_{n+1} à métrique hyperbolique normale.* Note (*) de Mme **Ida Cattaneo-Gasparini**, présentée par M. Joseph Pérès.

Projections naturelles des tenseurs de courbure R_{ijlm} et R_{jm} d'une variété à métrique hyperbolique normale, selon un repère mobile « temps-espace » défini par une congruence « temporelle » quelconque Γ_0. Ces projections s'expriment par des éléments géométriques de Γ_0 (*tourbillon d'espace* $\tilde{\Omega}_{ij}$, *tenseur de déformation* $\tilde{K}_{ij}$, *vecteur de courbure* C_i, et leurs dérivées covariantes transverses) et par le *tenseur de courbure d'espace* $\tilde{R}^*_{ijlm}$.

1. *Décomposition naturelle des tenseurs.* — Soit V_{n+1} une variété riemannienne à métrique hyperbolique normale, x^i $(i = 0, 1, 2, \ldots, n)$ un système quelconque de coordonnées locales adaptées, $ds^2 = g_{ik}\, dx^i\, dx^k$ la métrique, qu'on suppose de signature $- + + \ldots + +$; on dira x^0 variable temporelle et x^α (1) variables d'espace. Soit Γ_0 la congruence des lignes $x^0 = \text{var.}$; $\vec{\gamma}$ le vecteur unitaire tangent à ces lignes $(\gamma^0 = 1/\sqrt{-g_{00}},\ \gamma^\alpha = 0;$ $\gamma_i = g_{i0}/\sqrt{-g_{00}})$; T_x l'espace vectoriel tangent, au point x; Θ_x et Σ_x ses sous-espaces respectivement parallèle et normal à $\vec{\gamma}$ (temps et espace associés, dans la terminologie relativiste).

On fera usage systématique d'une technique de projection développée il y a quelques années en relativité générale (2), (3) : le tenseur symétrique $\gamma_{ik} = g_{ik} + \gamma_i\, \gamma_k\, (\gamma_{i0} = 0)$ y joue le rôle de *projecteur* sur Σ_x (aussi bien que de tenseur métrique en Σ_x) et le tenseur $-\gamma_i\, \gamma_k$ de projecteur sur Θ_x. Pour un tenseur double t_{ij}, par exemple, $\mathfrak{T}_{\Sigma\Theta}(t_{ij}) \equiv -\gamma_i^r\, \gamma_j\, \gamma^s\, t_{rs}$ indique la projection sur le sous-espace $\Sigma \otimes \Theta$ de $T_x \otimes T_x$. Pour t_{ij} on a la décomposition naturelle suivante :

$$t_{ij} = \mathfrak{T}_{\Sigma\Sigma}(t_{ij}) + \mathfrak{T}_{\Sigma\Theta}(t_{ij}) + \mathfrak{T}_{\Theta\Sigma}(t_{ij}) + \mathfrak{T}_{\Theta\Theta}(t_{ij}).$$

On généralise ces projections et décompositions à un tenseur d'ordre quelconque.

Soient : $\tilde{\partial}_i f \equiv [\partial_i - (\gamma_i/\gamma_0)\, \partial_0]\, f$ l'opération de dérivation transverse; $\tilde{\nabla}^*_i\, s_j \equiv \tilde{\partial}_i\, s_j - \tilde{\Gamma}^h_{ij}\, s_h$ (s_j, vecteur d'espace : $s_j \in \Sigma_x$) l'opération de dérivation covariante transverse, où les $\tilde{\Gamma}^h_{ij}$ sont des expressions formellement identiques aux symboles de Christoffel, les g_{ik} étant remplacées par les γ_{ik} et la dérivation ∂ par la dérivation transverse $\tilde{\partial}$.

Soient enfin : $\Omega_{ij} \equiv \nabla_i \gamma_j - \nabla_j \gamma_i$ le tenseur *tourbillon*;

$$\tilde{\Omega}_{ij} \equiv \mathfrak{T}_{\Sigma\Sigma}(\Omega_{ij}) \equiv \gamma^0 \left[\tilde{\partial}_i\left(\frac{\gamma_j}{\gamma_0}\right) - \tilde{\partial}_j\left(\frac{\gamma_i}{\gamma_0}\right)\right]$$

le tenseur *tourbillon d'espace*; $K_{ij} \equiv \nabla_i \gamma_j - \nabla_j \gamma_i$ le *tenseur de Killing*; $\tilde{K}_{ij} \equiv \mathfrak{T}_{\Sigma\Sigma}(K_{ij}) = \gamma^0\, \partial_0\, \gamma_{ij}$ le *tenseur de déformation*, $C_i = \gamma^j \nabla_j\, \gamma_i$ le *vecteur de courbure*; tous éléments essentiels de la congruence Γ_0.

2. *Projections naturelles du tenseur de Riemann.* — Des 16 termes de la décomposition naturelle du tenseur de Riemann R_{ijlm}, seulement neuf ne sont pas nuls. De ces neuf il suffit d'en calculer trois : $P_{\Theta\Sigma\Theta\Sigma}(R_{ijlm})$, $\mathfrak{P}_{\Theta\Sigma\Sigma\Sigma}(R_{ijlm})$, $P_{\Sigma\Sigma\Sigma\Sigma}(R_{ijlm})$, les autres se ramenant immédiatement aux deux premiers. Pour les obtenir on a utilisé la formule classique de Ricci, $\nabla_m \nabla_l V_i - \nabla_l \nabla_m V_i = R^i{}_{jlm} V_i$, en l'appliquant, selon le cas, à un vecteur V_i purement d'espace ($\in \Sigma$), ou de temps ($\in \Theta$). Par cette formule, en utilisant les décompositions naturelles des tenseurs qui se déduisent du vecteur $\vec{\gamma}$ par des dérivations du premier ordre ($\nabla_i \gamma_j$, Ω_{ij}, K_{ij}) et des tenseurs $\nabla_i s_j$ et $\nabla_i s_{jm}$ ($s_i \in \Sigma$, $s_{jm} \in \Sigma \otimes \Sigma$) [3], après des calculs assez longs on arrive aux résultats suivants :

$$(1) \qquad \mathfrak{P}_{\Theta\Sigma\Theta\Sigma}(R_{ijlm}) = \gamma_i \gamma_l \Big[-\tfrac{1}{2} \gamma^0 \partial_0 (\tilde{K}_{mj} + \tilde{\Omega}_{mj}) + \tfrac{1}{4} (\tilde{K}^r_m + \tilde{\Omega}^r_m)(\tilde{K}_{jr} + \tilde{\Omega}_{jr}) + C_j C_m + \tilde{\nabla}^*_m C_j \Big],$$

$$(2) \qquad \mathfrak{P}_{\Theta\Sigma\Sigma\Sigma}(R_{ijlm}) = -\gamma_i \Big[\tfrac{1}{2} \tilde{\nabla}^*_m (\tilde{K}_{lj} + \tilde{\Omega}_{lj}) - \tfrac{1}{2} \tilde{\nabla}^*_l (\tilde{K}_{mj} + \tilde{\Omega}_{mj}) + C_j \Omega_{lm} \Big],$$

$$(3) \qquad \mathfrak{P}_{\Sigma\Sigma\Sigma\Sigma}(R_{ijlm}) = R^*_{ijlm} + \tfrac{1}{4} (\tilde{K}_{li} + \tilde{\Omega}_{li})(\tilde{K}_{mj} + \tilde{\Omega}_{mj}) - \tfrac{1}{4} (\tilde{K}_{mi} + \tilde{\Omega}_{mi})(\tilde{K}_{lj} + \tilde{\Omega}_{lj}) + \tfrac{1}{2} \tilde{\Omega}_{ml} \tilde{\Omega}_{jl}.$$

En (3) on a posé

$$(4) \qquad \tilde{R}^*_{ijlm} = \tfrac{1}{2} [\tilde{\partial}_l \tilde{\partial}_j \gamma_{mi} - \tilde{\partial}_l \tilde{\partial}_i \gamma_{jm} - \tilde{\partial}_m \tilde{\partial}_j \gamma_{li} + \tilde{\partial}_m \tilde{\partial}_i \gamma_{jl}] - \gamma^{rs} \tilde{\Gamma}_{jm,s} \tilde{\Gamma}_{il,r} + \gamma^{rs} \tilde{\Gamma}_{jl,s} \tilde{\Gamma}_{im,r};$$

il s'agit d'une expression de tenseur d'espace formellement identique à une des expressions classiques du tenseur de courbure, sauf la substitution des $\tilde{\partial}_i$ aux ∂_i et des γ_{ik} aux g_{ik}. Nous l'appellerons *tenseur de courbure d'espace*. Incidemment nous ajouterons, à ce propos, qu'on pourrait aussi définir comme tenseur de courbure d'espace le tenseur

$$\tilde{P}^*_{ijlm} = \gamma_{ik} [\tilde{\partial}_l \tilde{\Gamma}^k_{jm} - \tilde{\partial}_m \tilde{\Gamma}^k_{jl} + \tilde{\Gamma}^t_{jm} \tilde{\Gamma}^k_{tl} - \tilde{\Gamma}^t_{jl} \tilde{\Gamma}^k_{tm}],$$

qui est aussi formellement identique à une expression classique du tenseur de courbure. Cette expression n'est pourtant pas antisymétrique par rapport à i et j, l'ordre des dérivations transverses successives n'étant pas indifférent [en effet on a $(\tilde{\partial}_l \tilde{\partial}_m - \tilde{\partial}_m \tilde{\partial}_l) \gamma_{ij} = \tilde{\Omega}_{lm} \tilde{K}_{ij}$]. C'est pourquoi nous avons préféré l'expression (4) qui jouit évidemment de toutes les propriétés de symétrie et antisymétrie d'un tenseur de Riemann. Entre les deux tenseurs il y a la relation

$$\tilde{R}^*_{ijlm} = \tilde{P}^*_{ijlm} + \tfrac{1}{2} \tilde{\Omega}_{ml} \tilde{K}_{ij}.$$

On déduit aisément les autres projections non nulles de R_{ijlm} :

$$\mathfrak{T}_{\Sigma\Theta\Sigma\Theta}(R_{ijlm}) = \mathfrak{T}_{\Theta\Sigma\Theta\Sigma}(R_{jlmi}),$$

$$\mathfrak{T}_{\Theta\Sigma\Sigma\Theta}(R_{ijlm}) = -\mathfrak{T}_{\Theta\Sigma\Theta\Sigma}(R_{ijml}), \qquad \mathfrak{T}_{\Sigma\Theta\Theta\Sigma}(R_{ijlm}) = -\mathfrak{T}_{\Theta\Sigma\Theta\Sigma}(R_{jilm}),$$

$$\mathfrak{T}_{\Sigma\Sigma\Sigma\Theta}(R_{ijlm}) = -\mathfrak{T}_{\Theta\Sigma\Sigma\Sigma}(R_{mlij}), \qquad \mathfrak{T}_{\Sigma\Theta\Sigma\Sigma}(R_{ijlm}) = -\mathfrak{T}_{\Theta\Sigma\Sigma\Sigma}(R_{jilm}),$$

$$\mathfrak{T}_{\Sigma\Sigma\Theta\Sigma}(R_{ijlm}) = \mathfrak{T}_{\Theta\Sigma\Sigma\Sigma}(R_{lmij}).$$

3. *Projections naturelles du tenseur de Ricci.* — Pour les projections du tenseur de Ricci on trouve

$$\begin{aligned}\mathfrak{T}_{\Sigma\Sigma}(R_{jm}) &= \mathfrak{T}_{\Sigma\Sigma\Sigma\Sigma}(R^{i}{}_{jim}) + \mathfrak{T}_{\Theta\Sigma\Theta\Sigma}(R^{i}{}_{jim}) \\ &= \tilde{R}^{\star}_{jm} + \frac{1}{4}\tilde{K}_{i}{}^{i}(\tilde{K}_{mj} + \tilde{\Omega}_{mj}) - \frac{1}{2}\tilde{K}_{ij}(\tilde{K}_{m}{}^{i} + \tilde{\Omega}_{m}{}^{i}) + \frac{1}{2}\tilde{\Omega}_{mi}\tilde{\Omega}_{j}{}^{i} \\ &\qquad + \frac{1}{2}\gamma^{0}\,\partial_{0}(\tilde{K}_{mj} + \tilde{\Omega}_{mj}) - C_{j}C_{m} - \tilde{\nabla}^{\star}_{m}C;\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathfrak{T}_{\Theta\Theta}(R_{jm}) &= \mathfrak{T}_{\Sigma\Theta\Sigma\Theta}(R^{i}{}_{jim}) \\ &= \gamma_{j}\gamma_{m}\left[-\frac{1}{2}\gamma^{0}\,\partial_{0}\tilde{K}_{i}{}^{i} + \frac{1}{4}(\tilde{K}^{ir} + \tilde{\Omega}^{ir})(\tilde{K}_{ir} + \tilde{\Omega}_{ir}) + C_{i}C^{i} + \tilde{\nabla}^{\star}_{i}C^{i}\right],\end{aligned}$$

$$\mathfrak{T}_{\Sigma\Theta}(R_{jm}) = \mathfrak{T}_{\Sigma\Sigma\Sigma\Theta}(R^{i}{}_{jim}) = \gamma_{m}\left[\frac{1}{2}\tilde{\nabla}^{\star}_{j}\tilde{K}_{i}{}^{i} - \frac{1}{2}\tilde{\nabla}^{\star}_{i}(\tilde{K}_{j}{}^{i} + \tilde{\Omega}_{j}{}^{i}) - C_{i}\tilde{\Omega}_{j}{}^{i}\right]$$

$$\mathfrak{T}_{\Sigma\Theta}(R_{jm}) = \mathfrak{T}_{\Sigma\Theta}(R_{mj}).$$

Dans le cas stationnaire (où en coordonnées adaptées on a $\partial_{0}g_{ik} = 0$ et $\tilde{K}_{ij} = 0$) on retombe, à des conventions de signature près, sur les projections de R_{ijlm} et de R_{jm} calculées par Lichnérowicz (4).

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) Les indices latins varient de 0 à n et les indices grecs de 1 à n.

(2) C. CATTANEO, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 197.

(3) C. CATTANEO, *Annali di Matematica pura e applicata*, 48, 1959, p. 361.

(4) A. LICHNÉROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, p. 119-120.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Translations conformes.*
Note (*) de M. **Raymond Couty**, présentée par M. Joseph Pérès.

Définition et étude des translations conformes. Sur un espace proprement riemannien, il y a identité entre les translations conformes et les formes conformes fermées. Cas d'un espace Ricci-symétrique. Étude des espaces admettant un groupe local transitif de translations conformes.

1. Élie Cartan [1] a étudié les groupes de translations, c'est-à-dire les groupes de transformations isométriques dont les trajectoires des sous-groupes à un paramètre sont des géodésiques. Sur une variété riemannienne V_n, nous dirons qu'une 1-forme ξ définit une translation conforme si le champ de vecteurs associé par la dualité définie par la métrique définit un groupe à un paramètre de transformations conformes et si ses trajectoires sont des géodésiques. La translation sera dite propre si elle n'est pas réduite à une isométrie. Soit ξ une transformation conforme correspondant à une fonction Φ. Si ξ est fermée, on voit immédiatement que les trajectoires du champ de vecteurs associé sont des géodésiques. Réciproquement, si ξ est une translation conforme, c'est-à-dire vérifie

$$\nabla_i\xi_j + \nabla_j\xi_i = 2\Phi g_{ij}, \qquad \xi^i\nabla_i\xi_j = \lambda\xi_j;$$

où Φ et λ sont des scalaires, on obtient facilement

$$(1) \qquad \xi^p\nabla_p\xi_i = \xi^p\nabla_i\xi_p = \Phi\xi_i.$$

D'autre part, en utilisant la dérivée de Lie de la connexion riemannienne pour une transformation conforme quelconque on peut montrer que toute translation conforme propre vérifie

$$(2) \qquad (1-n)\,\Phi_p\xi^p = R_{pq}\xi^p\xi^q \qquad \left(\Phi_p = \frac{\partial\Phi}{\partial x^p}\right).$$

De (1) et (2), on déduit

$$(\nabla^l\xi^r - \nabla^r\xi^l)(\nabla_l\xi_r - \nabla_r\xi_l) = 0.$$

Théorème 1. — *Sur un espace proprement riemannien, toute translation conforme propre est fermée.*

2. Dans le cas d'un espace Ricci-symétrique ($\nabla_k R_{ij} = 0$) à courbure scalaire non nulle, toujours dans l'hypothèse $\Phi \neq 0$, on démontre d'abord la relation

$$R_{pq}\xi^p\xi^q = \frac{R}{n}\xi^p\xi_p,$$

d'où l'on déduit le résultat du théorème 1 pour une translation conforme de longueur non nulle, indépendamment de la signature de la métrique.

Associant alors à la 1-forme ξ_i et à la géodésique $x^i(s)$ la fonction $f = \xi_i\,(dx^i/ds)$, on obtient

$$\frac{d^2f}{ds^2} + \frac{R}{n(n-1)}f = 0,$$

d'où, si, $R < 0$, on en déduit [2] que si ξ est de longueur bornée et si l'espace est complet, nécessairement $\xi = 0$.

THÉORÈME 2. — *Sur un espace Ricci-symétrique complet à courbure scalaire négative il n'existe pas de translation conforme propre.*

Si l'espace est à courbure de Ricci nulle, on montre que toute translation conforme propre est une homothétie et, par suite, d'après un résultat de Yano [4], le champ de vecteurs associé est un champ de vecteurs concourrants.

3. Nous dirons que l'espace riemannien V_n admet au voisinage d'un point O un groupe local transitif de translations conformes, si ce groupe local est engendré par une distribution transitive de translations conformes, c'est-à-dire une distribution telle qu'en chaque point l'ensemble des vecteurs associés constitue une base de l'espace vectoriel tangent à V_n en ce point. Si V_n est proprement riemannien, d'après le théorème 1, toute translation conforme est fermée on déduit alors de (1),

$$\xi_i \Phi_j - \xi_j \Phi_i = 0. \tag{3}$$

Il résulte d'autre part que l'équation [3]

$$\Delta\xi + \left(1 - \frac{2}{n}\right) d\,\delta\xi = Q\xi$$

que toute 1-forme conforme fermée vérifie

$$(1 - n)\,\Phi_i = R_{ip}\xi^p. \tag{4}$$

On déduit alors de (3)

$$R_{ip}\xi^p\xi_j = R_{jp}\xi^p\xi_i$$

et la transitivité entraîne que V_n est espace d'Einstein. Plaçons-nous maintenant dans le cas d'un espace d'Einstein E_n, pour une 1-forme conforme fermée, on obtient facilement

$$R_{ijkl}\xi^l = g_{ik}\Phi_j - g_{jk}\Phi_i$$

et en utilisant (4) dans ce cas :

$$R_{ijkl}\xi^l = \frac{R}{n(1-n)}\,(g_{ik}g_{jl} - g_{jk}g_{il})\,\xi^l,$$

la transitivité entraîne que E_n est à courbure constante.

THÉORÈME 3. — *Tout espace proprement riemannien admettant un groupe local transitif de translations conformes propres est à courbure constante.*

(*) Séance du 5 juin 1961.

[1] E. CARTAN, *Leçons sur la géométrie des espaces de Riemann*, Paris, Gauthier-Villars, 1946.

[2] R. COUTY, *Ann. Inst. Fourier*, 9, 1959, p. 147-248.

[3] A. LICHNÉROWICZ, *Géométrie des groupes de transformations*, Paris, Dunod, 1958.

[4] K. YANO, *The theory of Lie derivatives and its applications*, Amsterdam, 1955.

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur certaines solutions périodiques d'équations différentielles non linéaires à coefficients périodiques. Cas des systèmes où interviennent de petits et grands paramètres. Cas d'équation du second ordre où intervient un grand paramètre.* Note (*) de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie dans cette Note en fonction de l'existence des solutions limites les conditions d'existence d'une solution périodique d'un système différentiel où intervient deux types de paramètres différents $\lambda \to 0$, $\mu \to \infty$. On indique l'application du théorème à l'équation $x'' + x = \mu f(x, x', t)$.

Les notations sont celles de notre dernière Note [1]. Nous allons tout d'abord étudier le système (S) d'équations :

$$\frac{dx_i}{dt} = \lambda f_i(x_k, t) \qquad (1 \leqq i \leqq p;\ \lambda \to 0),$$

$$\frac{dx_j}{dt} = \mu f_j(x_k, t) \qquad (p+1 \leqq j \leqq p+q;\ \mu \to \infty),$$

$$\frac{dx_h}{dt} = f_h(x_k, t) \qquad (p+q+1 \leqq h \leqq p+q+r=n).$$

$$(k = 1, \ldots, n)$$

satisfaisant aux hypothèses (H_1) :

1° Les fonctions $f_i(x_k, t)$ sont toutes des fonctions réelles périodiques de t de même période T, T et l'ensemble des fonctions sont indépendantes des paramètres λ et μ réels.

2° Il existe un système de fonctions réelles $u_1, u_2, \ldots, u_p, \ldots, u_n$ satisfaisant aux équations suivantes :

(I) $u_1, u_2, \ldots, u_p$ sont des constantes réelles :

$$\int_1^T f_i(u_1, u_2, \ldots, u_p, u_{p+1}, \ldots, u_q, u_{q+1}, \ldots, u_n, t)\, dt = 0 \qquad (1 \leqq i \leqq p);$$

(II) $$f_j(u_1, \ldots, u_p, u_{p+1}, \ldots, u_n, t) = 0 \qquad (p+1 \leqq j \leqq p+q);$$

(III) $$\frac{dx_h}{dt} = f_j(u_1, \ldots, u_p, \ldots, u_{p+q}, \ldots, u_n, t),$$

on a

$$u_i \in (B) \qquad (i = 1, \ldots, n).$$

3° On suppose que le point M de coordonnées $u_1, \ldots, u_n$ appartient à un domaine (D) pour lequel les fonctions $f_1, \ldots, f_n$ sont holomorphes par rapport aux $x_1, \ldots, x_n, t$, quel que soit t.

On effectue le changement de fonction $x_i = u_i + v_i$.

On a le nouveau système

$$\frac{dv_i}{dt}+\lambda\sum_k \mathrm{L}_{ik}v_k=\lambda\left(e_i(t)+\Psi_i(v_k,\,t)+\sum_k \varphi_{ik}v_k\right),$$

$$\frac{dv_j}{dt}+\mu\sum_k \mathrm{L}_{jk}v_k=-\frac{du_j}{dt}+\mu\left(\Psi_j(v_k,\,t)+\sum_k \varphi_{jk}v_k\right),$$

$$\frac{dv_h}{dt}+\sum_k \mathrm{L}_{hk}v_k=\Psi_h(v_k,\,t)+\sum_k \varphi_{hk}v_k$$

$$(k=1,\,\ldots,\,n).$$

En définissant comme antérieurement une récurrence avec $v_{i0}=v_{j0}=v_{h0}=0$:

$$\frac{dv_{in}}{dt}+\lambda\sum_k \mathrm{L}_{ik}v_{kn}=\lambda\left(e_i(t)+\Psi_i(v_{k,n-1},\,t)+\sum_k \varphi_{ik}v_{k,\,n-1}\right),$$

$$\frac{dv_j}{dt}+\mu\sum_k \mathrm{L}_{jk}v_{kn}=-\frac{du_j}{dt}+\mu\left(\Psi_j(v_{k,n-1},\,t)+\sum_k \varphi_{ik}v_{k,\,n-1}\right),$$

$$\frac{dv_h}{dt}+\sum_k \mathrm{L}_{hk}v_{kn}=\Psi_j(v_{k,n-1},\,t)+\sum_k \varphi_{ik}v_{k,n-1},$$

avec

$$v_{in},\quad v_{i,n-1},\quad v_{j,n-1},\quad v_{jn},\quad v_{h,n-1},\quad v_{hn}\in(\mathrm{B}),$$
$$\mathrm{M}(v_{i,n-1},\,v_{j,n-1},\,v_{h,n-1}),\quad \mathrm{M}(v_{in},\,v_{jn},\,v_{hn})\in\Delta\subset\mathrm{D},$$

on peut calculer par récurrence les coefficients des séries de Fourier $\in$ (B) des fonctions v_{in}, v_{jn}, v_{hn} moyennant les hypothèses H (II) :

1° La matrice d'élément L_{ik} est régulière : $i,\,k=1\ldots n$;

2° La matrice d'élément $x_{i-p,\,j-p}=\mathrm{L}_{ij}(i\neq j$ et $i=j)$, avec $p+q\geq i\geq p+1$, $p+q\geq j\geq p+1$ n'admet aucune valeur propre nulle ou imaginaire pure.

3° Le déterminant $\Delta(x)$ d'éléments :

$a_{i-p,\,j-p}=\mathrm{L}_{ij}\quad(i\neq j),\qquad$ avec $\quad p+1\leq i\leq p+q+r=n,\qquad p+1\leq j\leq p+q+r;$
$a_{i-p,\,i-p}=\mathrm{L}_{ii}\qquad(p+1\leq i\leq p+q);$
$a_{i-p,\,i-p}=\mathrm{L}_{ii}+x\qquad(p+q+r\geq i\geq p+q+1);$

n'a pas de racine imaginaire pure. Par des considérations analogues à celle de (I). On a alors

Théorème. — *Étant donné le système* (S) *satisfaisant aux hypothèses* $(\mathrm{H}_1)+(\mathrm{H}_2)$ *si les normes dans* (B) *des parties oscillantes des* $(\partial f_i/\partial x_j)\,(u_1,\,\ldots,\,u_n,\,t)$ *sont suffisamment petites* $\Big($*les valeurs moyennes* $(1/\mathrm{T})\int_0^{\mathrm{T}}(\partial f_k/\partial x_h)\,(u_1,\,u_n,\,t)\,dt$ *étant supposées fixes*$\Big)$ *avec* $i\geq p+1$, $j\geq p+1$; $h,\,k=1,\,\ldots,\,n$. *Il existe une solution périodique de période* T *qui tend vers les* $u_1,\,\ldots,\,u_n$ *lorsque* $\lambda\to 0$, $\mu\to\infty$.

L'équation du second ordre $x'' + x = \mu f(x, x', t)$, $f(x, x', t) = f(x, x', t + T)$ peut se traiter de la même manière. On montre en général que s'il existe une solution périodique de période T de l'équation différentielle $f(u, u', t) = 0$, $u, u' \in (B)$, $M(u, u') \in D$. La fonction $f(x, y, t)$ étant holomorphe pour tout point de (D) $0 < t < T$. Il existe une solution périodique de (E), les normes dans (B) des parties oscillantes des dérivées partielles

$$\frac{\partial f}{\partial x}(u, u', t); \qquad \frac{\partial f}{\partial x'}(u, u', t)$$

étant suffisamment petites $\left(\text{les valeurs moyennes } (1/T)\int_0^T (\partial f/\partial x)(u, u', t)\,dt,\right.$ $\left.(1/T)\int_0^T (\partial f/\partial x')(u, u', t)\,dt \text{ étant données}\right)$ lorsque $\mu \to \infty$; la solution tend alors vers u.

La méthode précédente n'est pas applicable à l'équation de Van der Pol lorsque l'amplitude de l'excitation augmente indéfiniment, en particulier au point de vue limite ou comportement; celui-ci est étudié dans (2).

(*) Séance du 5 juin 1961.
(1) R. FAURE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2502.
(2) R. FAURE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2067.

(*Faculté des Sciences, Dakar.*)

ÉLASTICITÉ. — *Déplacements produits par une charge mobile à la surface d'un semi-espace élastique.* Note (*) de MM. **Jean Mandel** et **André Avramesco**, présentée par M. Albert Caquot.

Les auteurs étudient les déplacements que produit dans un semi-espace élastique, homogène, isotrope $z \geqq 0$ limité par le plan $z = 0$ une force concentrée en un point de ce plan et qui se déplace dans la direction Ox avec une vitesse V (généralisation dynamique du problème de Boussinesq). Un régime permanent est supposé établi par rapport à des axes mobiles dont l'origine est le point d'application de la force. Dans le cas général les déplacements sont donnés sous forme d'intégrales simples. Toutefois, en un point de la surface, le déplacement normal dans le cas d'une force parallèle à Oz, le déplacement tangentiel dans le cas d'une force perpendiculaire à Oz peuvent être complètement explicités. Les expressions obtenues deviennent infinies lorsque la vitesse V atteint la célérité des ondes de surface de Rayleigh. Ce phénomène, dont l'amplitude est en fait limitée par la viscosité, a été vérifié expérimentalement sur un massif de gélatine.

La solution du problème est obtenue par la superposition d'ondes sinusoïdales de la forme

$$u_j = A_j\, e^{2\pi i[a(x-Vt)+by+icz]} \qquad (c > 0),$$

u_j désignant les trois composantes du déplacement au point x, y, z. Le groupement $x - Vt$ traduit l'hypothèse d'un régime permanent par rapport à des axes entraînés avec la vitesse V du point d'application de la force. La condition $c > 0$ traduit l'extinction du mouvement pour z infini positif.

Par application du théorème de Poisson, chacune des ondes peut être décomposée en :

a. Une onde irrotationnelle, pour laquelle $\vec{u} = \operatorname{grad} \varphi$, avec

$$\varphi = \frac{C}{2\pi} e^{2\pi i(ax'+by+ic_1 z)},$$

$$x' = x - Vt, \qquad c_1^2 = a^2 + b^2 - \frac{a^2 V^2}{\Omega_1^2}, \qquad \Omega_1^2 = \frac{\lambda + 2\mu}{\rho}.$$

b. Une onde de distorsion pour laquelle $\operatorname{div} \vec{u} = 0$, d'où

$$u,\ v,\ w = [iAc_2,\ iBc_2,\ -(Aa + Bb)]\, e^{2\pi i(ax'+by+ic_2 z)},$$

avec

$$c_2^2 = a^2 + b^2 - \frac{a^2 V^2}{\Omega_2^2}, \qquad \Omega_2^2 = \frac{\mu}{\rho};$$

λ, μ sont les coefficients de Lamé, ρ la masse volumique.

Les conditions imposées à la surface sont

$$\tau_{zx} = -X\,\delta(x', y), \qquad \tau_{zy} = -Y\,\delta(x', y), \qquad \sigma_z = -Z\,\delta(x', y),$$

X, Y, Z désignant les composantes de la force appliquée, τ_{zx}, τ_{zy} les contraintes de cisaillement, σ_z la contrainte normale, $\delta(x', y)$ la distribution de Dirac.

En représentant $\delta(x', y)$ par la limite d'une intégrale de Fourier étendue à un domaine circulaire D ($a^2 + b^2 \leqq L^2$) :

$$\delta(x', y) = \lim_{L \to \infty} \iint_D e^{2\pi i(ax'+by)}\, da\, db,$$

on est conduit à déterminer les constantes A, B, C d'une solution élémentaire par les équations linéaires

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} &(a^2+c_2^2)\,\mathrm{A}+ab\,\mathrm{B}+2ac_1\,\mathrm{C}=-i\frac{\mathrm{X}}{2\pi\mu},\\ &ab\,\mathrm{A}+(b^2+c_2^2)\,\mathrm{B}+2bc_1\,\mathrm{C}=-i\frac{\mathrm{Y}}{2\pi\mu},\\ &2ac_2\,\mathrm{A}+2bc_2\,\mathrm{B}+(c_2^2+a^2+b^2)=-\frac{\mathrm{Z}}{2\pi\mu}\end{aligned}\right.$$

qui donnent A, B, C en fonction de X, Y, Z, a et b.

Le déterminant des équations (1) est

$$c_2^2[(c_2^2+a^2+b^2)^2-4(a^2+b^2)\,c_1c_2]=-c_2^2(a^2+b^2)\,f(\zeta^2)$$

en posant

$$\zeta=\frac{a}{\sqrt{a^2+b^2}}\,\mathrm{V},\qquad f(\zeta^2)=4\sqrt{\left(1-\frac{\zeta^2}{\Omega_1^2}\right)\left(1-\frac{\zeta^2}{\Omega_2^2}\right)}-\left(2-\frac{\zeta^2}{\Omega_2^2}\right)^2.$$

Les expressions de A, B, C contiennent donc au dénominateur la quantité $f(\zeta^2)$, *qui s'annule pour* $\zeta=\mathrm{V}_{\mathrm{R}}$, *vitesse des ondes de Rayleigh.*

La solution s'obtient alors, par superposition des solutions élémentaires sous forme de limites d'intégrales doubles telles que

$$(2)\qquad u=\lim_{\mathrm{L}\to\infty} i\iint_{\mathrm{D}}(\mathrm{A}c_2\,e^{-2\pi c_2 z}+\mathrm{C}a\,e^{-2\pi c_1 z})\,e^{2i\pi(ax'+by)}\,da\,db.$$

En posant

$$a=\rho\cos\theta,\qquad b=\rho\sin\theta,\qquad x'=r\cos\alpha,\qquad y=r\sin\alpha;$$

on peut intégrer explicitement par rapport à ρ de 0 à L, la fonction à intégrer étant une exponentielle. On intègre ensuite par rapport à θ, enfin on fait tendre L vers l'infini. Les résultats sont les suivants :

Force parallèle à Oz. — *a*. Pour $z\neq 0$, au point de coordonnées cylindriques r, α, z :

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned} u+iv&=-\frac{\mathrm{Z}r}{2\pi^2\mu}\int_0^{\pi}\left[\frac{2-\dfrac{\mathrm{V}^2}{\Omega_2^2}\cos^2\theta}{r^2\cos^2(\theta-\alpha)+z^2\left(1-\dfrac{\mathrm{V}^2}{\Omega_1^2}\cos^2\theta\right)}\right.\\ &\qquad\left.-\frac{2\sqrt{\left(1-\dfrac{\mathrm{V}^2}{\Omega_1^2}\cos^2\theta\right)\left(1-\dfrac{\mathrm{V}^2}{\Omega_2^2}\cos^2\theta\right)}}{r^2\cos^2(\theta-\alpha)+z^2\left(1-\dfrac{\mathrm{V}^2}{\Omega_2^2}\cos^2\theta\right)}\right]\frac{e^{i\theta}\cos(\theta-\alpha)}{f(\mathrm{V}^2\cos^2\theta)}\,d\theta,\\ w&=\frac{\mathrm{Z}z}{2\pi^2\mu}\int_0^{\pi}\left[\frac{-\left(2-\dfrac{\mathrm{V}^2}{\Omega_2^2}\cos^2\theta\right)\sqrt{1-\dfrac{\mathrm{V}^2}{\Omega_1^2}\cos^2\theta}}{r^2\cos^2(\theta-\alpha)+z^2\left(1-\dfrac{\mathrm{V}^2}{\Omega_1^2}\cos^2\theta\right)}\right.\\ &\qquad\left.+\frac{2\sqrt{\left(1-\dfrac{\mathrm{V}^2}{\Omega_2^2}\cos^2\theta\right)}}{r^2\cos^2(\theta-\alpha)+z^2\left(1-\dfrac{\mathrm{V}^2}{\Omega_2^2}\cos^2\theta\right)}\right]\frac{\sqrt{1-\dfrac{\mathrm{V}^2}{\Omega_1^2}\cos^2\theta}}{f(\mathrm{V}^2\cos^2\theta)}\,d\theta.\end{aligned}\right.$$

b. Pour $z = 0$:

$$u + iv = -\frac{Z}{2\pi^2\mu r}\,\text{v. p.}\int_\alpha^{\alpha+\pi}\frac{g(V^2\cos^2\theta)}{f(V^2\cos^2\theta)}\,\frac{e^{i\theta}}{\cos(\theta-\alpha)}\,d\theta,$$

où

$$g(\zeta^2) = 2 - \frac{\zeta^2}{\Omega_2^2} - 2\sqrt{\left(1-\frac{\zeta^2}{\Omega_1^2}\right)\left(1-\frac{\zeta^2}{\Omega_2^2}\right)} \qquad \text{(v. p., valeur principale).}$$

Pour w on obtient l'expression explicite

$$w = \frac{Z}{2\pi\mu r}\,\frac{\xi^2}{\Omega_2^2}\,\frac{\sqrt{1-\dfrac{\xi^2}{\Omega_1^2}}}{f(\xi^2)}, \qquad \text{où } \xi = V\sin\alpha \tag{4}$$

Pour les valeurs faibles de V/Ω_2 :

$$w = \frac{Z}{4\pi\mu r}\,\frac{\lambda+2\mu}{\lambda+\mu}\left(1+\frac{3-4\chi+3\chi^2}{4(1-\chi)}\,\frac{\xi^2}{\Omega_2^2}+\ldots\right), \qquad \text{avec } \chi = \frac{\mu}{\lambda+2\mu},$$

le premier terme correspondant à la formule de Boussinesq. Les lignes w = Cte sont des ovales dont le grand axe est perpendiculaire à la vitesse V et croît avec V. Pour $V = V_R$, w devient infini tout le long de l'axe des y. Une charge répartie donne également des déplacements infinis. Par exemple, dans le cas facile à traiter par application du principe de superposition, d'une charge uniformément répartie sur un cercle de rayon R, on vérifie que, pour $V = V_R$, w devient infini pour tous les points de la bande $|x'| \leq R$. L'expérience montre qu'il se forme un sillon perpendiculaire à la vitesse V.

Force perpendiculaire à Oz. — Les déplacements à la surface libre sont donnés par

$$\begin{aligned}2\pi\mu r\sqrt{S_2}f(V^2\sin^2\alpha)\,u &= \left[4\cos^2\alpha\sqrt{S_1S_2}-(S_2+1)(S_2+\cos^2\alpha)+2S_2\sin^2\alpha\right]X\\ &\quad+\left[4\sqrt{S_1S_2}-1-3S_2\right]\sin\alpha\cos\alpha\,Y,\\ 2\pi\mu r\sqrt{S_2}f(V^2\sin^2\alpha)\,v &= \left[4\sqrt{S_1S_2}-1-3S_2\right]\sin\alpha\cos\alpha\,X\\ &\quad+\left[4\sin^2\alpha\sqrt{S_1S_2}-(S_2+1)(S_2+\sin^2\alpha)+2S_2\cos^2\alpha\right]Y,\end{aligned}$$

$$2\pi^2\mu r w = \text{v. p.}\int_\alpha^{\alpha+\pi}\frac{g(V^2\cos^2\theta)\,(X\cos\theta+Y\sin\theta)}{f(V^2\cos^2\theta)\cos(\theta-\alpha)}\,d\theta,$$

en posant

$$S_1 = 1-\frac{V^2}{\Omega_1^2}\sin^2\alpha, \qquad S_2 = 1-\frac{V^2}{\Omega_2^2}\sin^2\alpha.$$

En un point quelconque, entre les coefficients d'influence de X, Y, Z sur u, v, w, on a les trois relations suivantes :

$$u_Y = v_X, \qquad w_X = -u_Z, \qquad w_Y = -v_Z.$$

(*) Séance du 5 juin 1961.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la mesure de l'amortissement aérodynamique de tangage d'un aérodyne.* Note de MM. **Martial Daubèze**, **Albert Claria** et **Gilles Rollin**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une précédente Note [1], les auteurs ont exposé une méthode de calcul des efforts exercés par les fluides sur les corps immergés oscillant autour d'un axe déterminé. Le principe de cette méthode réside dans la mesure expérimentale du travail par cycle. Le procédé s'applique en particulier à la détermination des amortissements.

La présente Note indique les résultats obtenus dans le cas d'essai en soufflerie d'un aérodyne mobile autour de l'axe GY_1 (amortissement de tangage).

Le montage expérimental réalisé permet de donner au modèle une oscillation de tangage de forme sinusoïdale, $z = a \sin \omega t$, a étant la demi-course de la bielle de commande du mouvement, sur laquelle est inséré un dynamomètre à « strain-gage » utilisé pour la mesure des efforts. Le signal en provenance de l'extensomètre est enregistré en fonction du temps t et de la position z.

Sur un cycle complet d'oscillation, le travail total déduit des efforts enregistrés (ensemble modèle + équipement mobile de commande) est de la forme

$$\mathcal{E} = \int_0^{2\pi} \mathrm{F} a \omega \cos \omega t \, dt;$$

F étant la somme de $F_e + F_i + F_s + F_a$;
F_e effort dû au défaut d'équilibrage possible du modèle;
F_i effort dû à l'inertie modèle + équipements mobiles;
F_s effort aérodynamique statique;
F_a effort d'amortissement.

Le tracé de la fonction $F(a \sin \omega t)$ permet après intégration graphique des aires comprises entre les courbes des 1er et 2e quadrants et 3e et 4e quadrants, de calculer le travail dû à l'effort F_a pendant un cycle, les quantités $F_e + F_i + F_s$ étant identiques en deux points homologues des deux quadrants successifs (1-2 et 3-4) et s'éliminant graphiquement.

Les essais sont réalisés sur une maquette en noyer verni. Afin d'explorer la plus grande plage possible du paramètre sans dimension :

$$\eta = \frac{V}{q_1 l} = \frac{VT d}{2\pi a l};$$

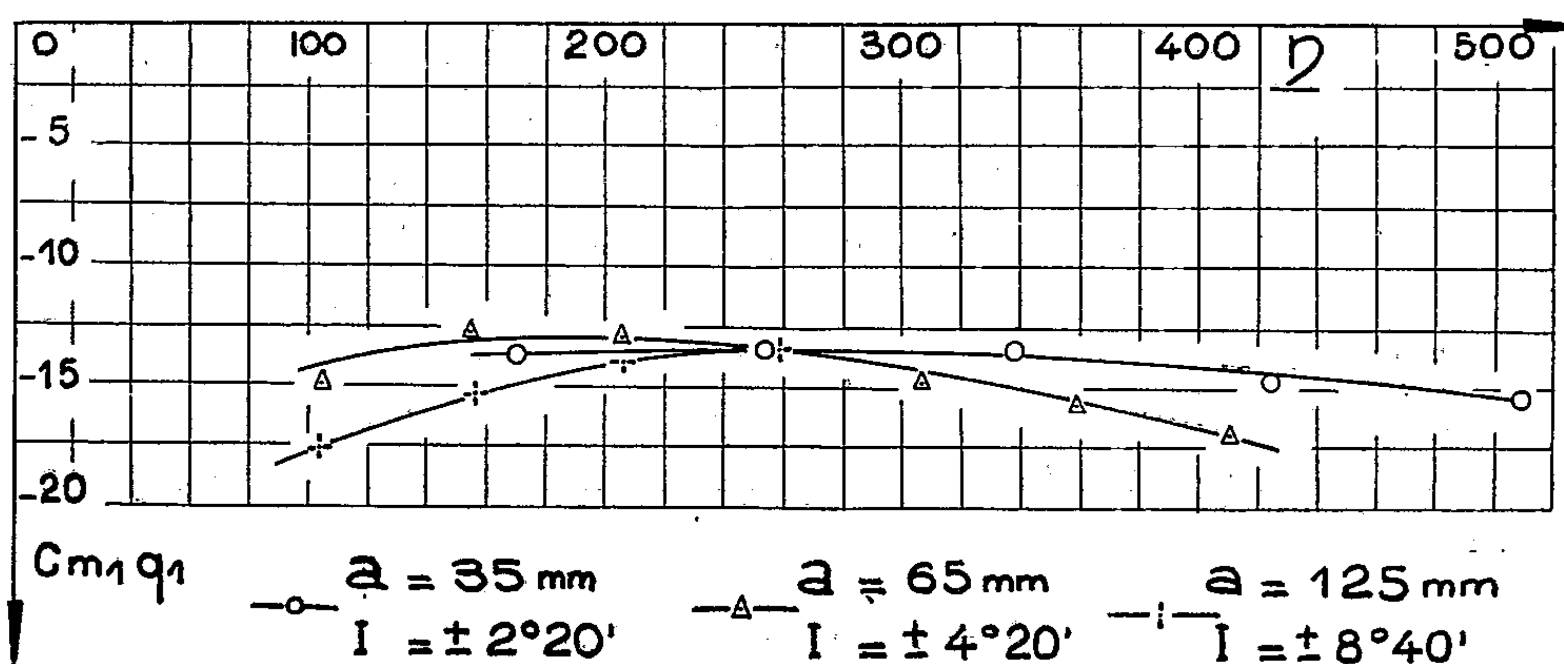
T, période de l'oscillation;
d, distance entre le centre de gravité G de l'aérodyne et le joint d'attache du modèle sur la tige de commande du mouvement;
l, longueur de référence;

il a été réalisé trois séries de mesures avec successivement :

$a = 129$ mm correspondant à une variation d'incidence : $Ig = \pm 8^{\circ}40'$,
$a = 65$ » » » » » : $Ig = \pm 4^{\circ}20'$,
$a = 35$ » » » » » : $Ig = \pm 2^{\circ}20'$;

l'oscillation s'effectuant autour de $Ig = 0^{\circ}$.

Un premier calcul du coefficient Cm_1q_1 a été réalisé en se limitant au seul terme proportionnel à la vitesse angulaire. Les résultats obtenus montrant une variation notable de Cm_1q_1 en fonction du paramètre η, ainsi qu'une importante dispersion des points calculés, il a été fait appel au développement en quatre termes du moment résultant M_1 dont le processus est rappelé ci-après.



Pour chacune des trois amplitudes, les essais sont réalisés pour deux vitesses $V_1 = 30$ m/s et $V_2 = 15$ m/s. La période des oscillations varie de $40/100^e$ à $250/100^e$ de seconde suivant l'amplitude adoptée. Chaque mesure se traduit par une courbe F $(a \sin \omega t)$ établie sur un cycle. Le travail dû à l'amortissement est déduit de ces courbes; les deux vitesses V_1 et V_2 autorisent l'emploi des termes Cm_1q_1 et $Cm_1q''_1$ de la série

$$M_1 = \frac{\rho S l V^2}{2}\left(Cm_1 + Cm_1q_1\frac{q_1 l}{V} + Cm_1q'_1\frac{q'_1 l^2}{V^2} + Cm_1q''_1\frac{q''_1 l^3}{V^3} + \ldots\right).$$

Les termes Cm_1 et $Cm_1q'_1$ correspondant aux forces F_s et F_i étant éliminés dans l'exploitation du graphique de la fonction F $(a \sin \omega t)$. Une expérimentation annexe effectuée à vitesse du vent nulle, a d'ailleurs démontré pour le cas étudié que $Cm_1q'_1$ est négligeable.

Pour une période T déterminée, on lit sur les courbes de travail établies pour V_1 et V_2 les valeurs $\mathcal{C}(V_1 = 30$ m/s$)$ et $\mathcal{C}'(V_2 = 15$ m/s$)$ d'où Cm_1q_1, η est la moyenne arithmétique des coefficients sans dimension : V_1/q_1l et V_2/q_1l.

On constate au vu du graphique représentant la fonction expérimentale $Cm_1q_1(\eta)$ que le terme Cm_1q_1 tend vers une valeur constante lorsque l'amplitude de l'oscillation harmonique diminue.

Pour des variations d'incidence importantes, il semble que le phénomène devienne plus complexe. Dans ce cas, il est possible qu'un développement plus poussé de l'expression (au-delà du terme Cm_1q_1'') soit nécessaire. En définitive dans le cadre de l'étude développée, il est recommandé de limiter l'oscillation à des valeurs d'amplitude modérées, $Ig = \pm 3^{o}$ par exemple.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 846.

AÉRODYNAMIQUE. — *Étude d'un jet plan dirigé tangentiellement à une paroi.* Note (*) de MM. **Jean Mathieu** et **Albert Tailland**, transmise par M. Henri Villat.

Nous nous sommes proposés de prolonger des travaux antérieurs par l'étude du cas limite où le jet est, dès l'origine, tangent à la paroi ([1]), ([2]).

L'installation réalisée a permis des mesures de vitesses moyennes dans le jet pour différentes vitesses initiales.

Le circuit aérodynamique comprend essentiellement :

— un filtre à poussière;

— un ventilateur qui fournit un débit moyen de 0,5 m³/s sous une pression de 600 cpz;

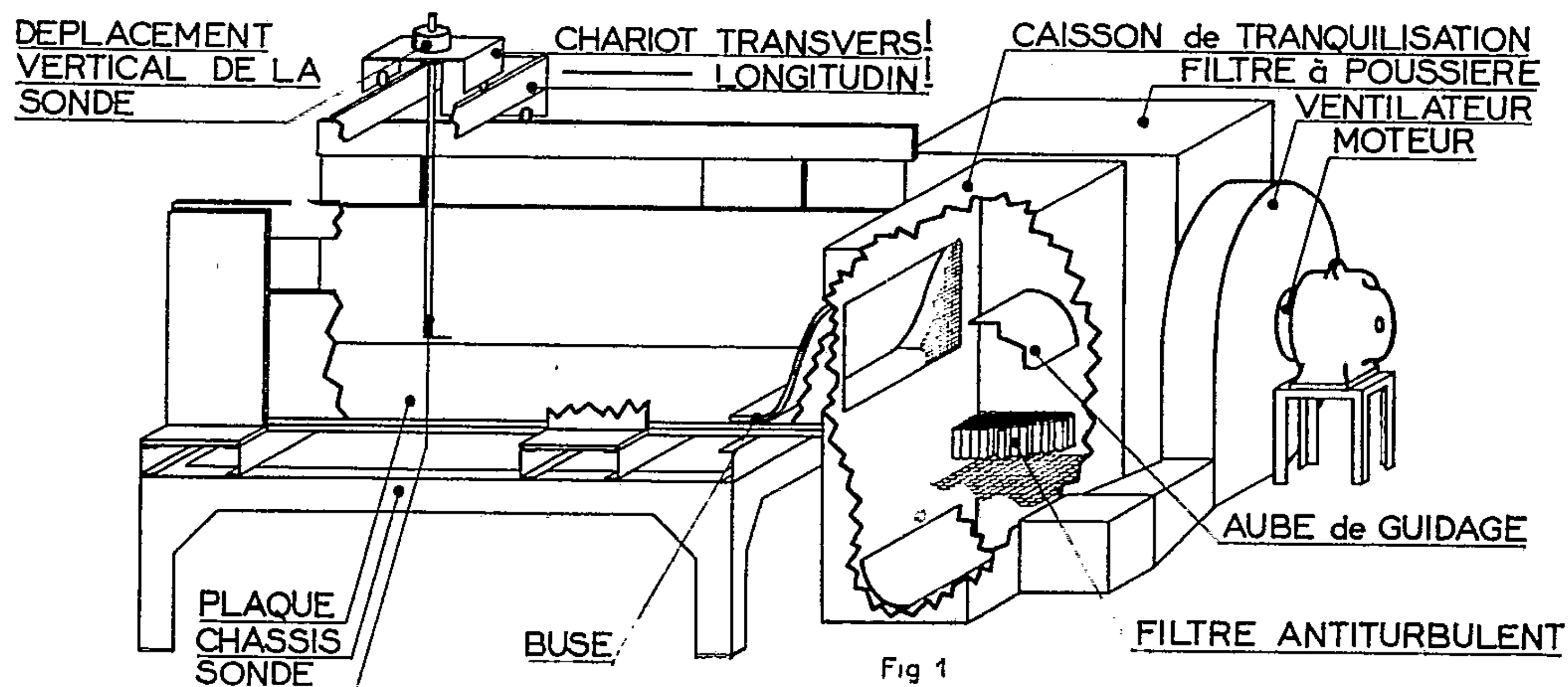


Fig 1

— une chambre de tranquillisation avec grillage et filtre antiturbulent;

— un convergent dont le rapport de contraction est de l'ordre de 50 et dont la sortie forme avec la plaque la buse d'épaisseur e réglable (*fig.* 1).

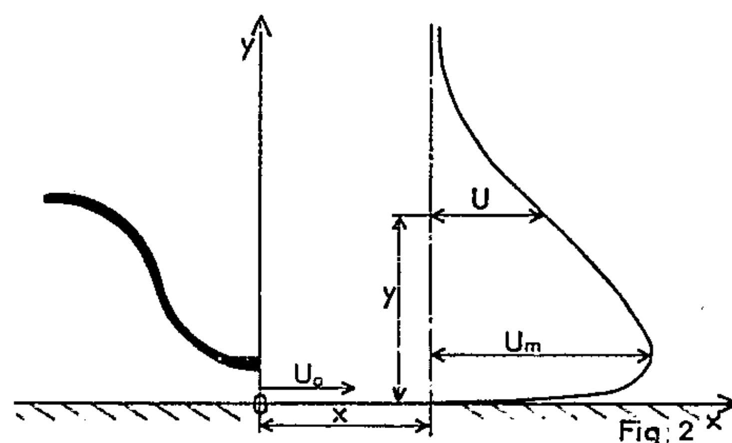
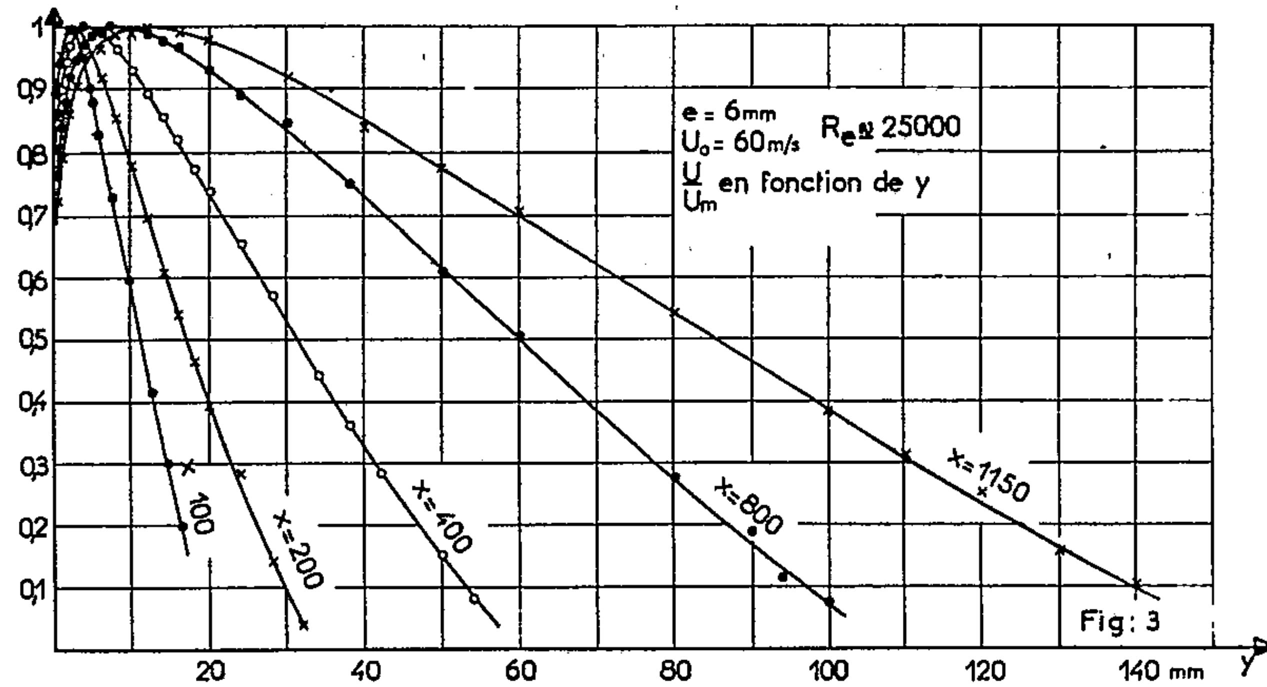
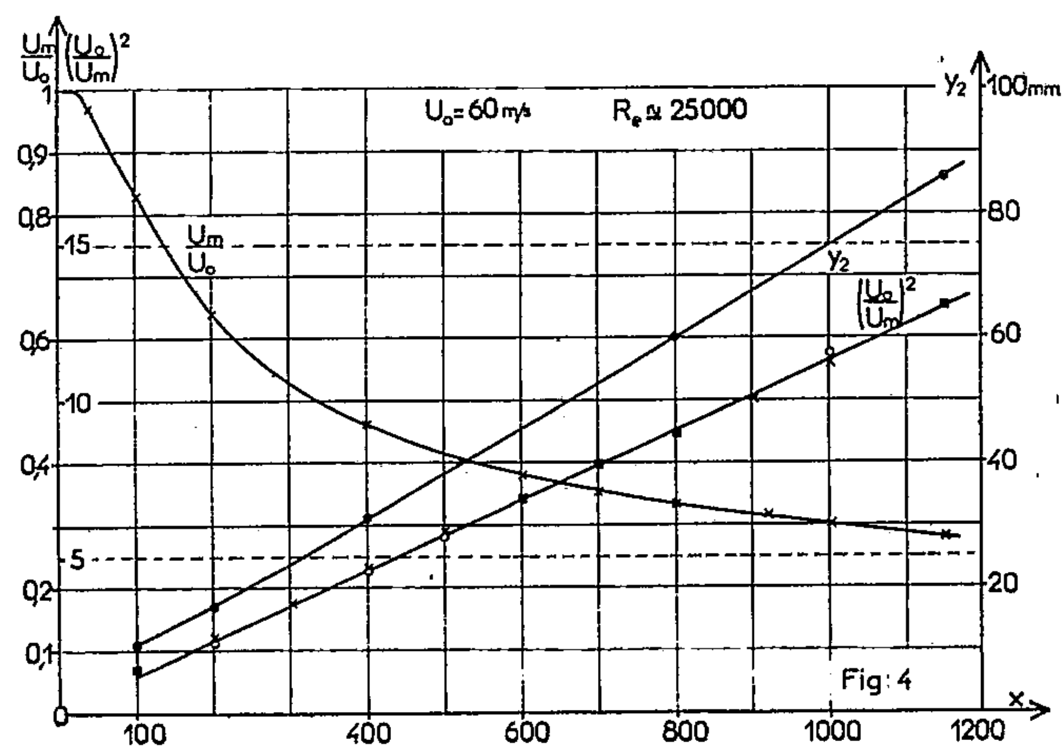
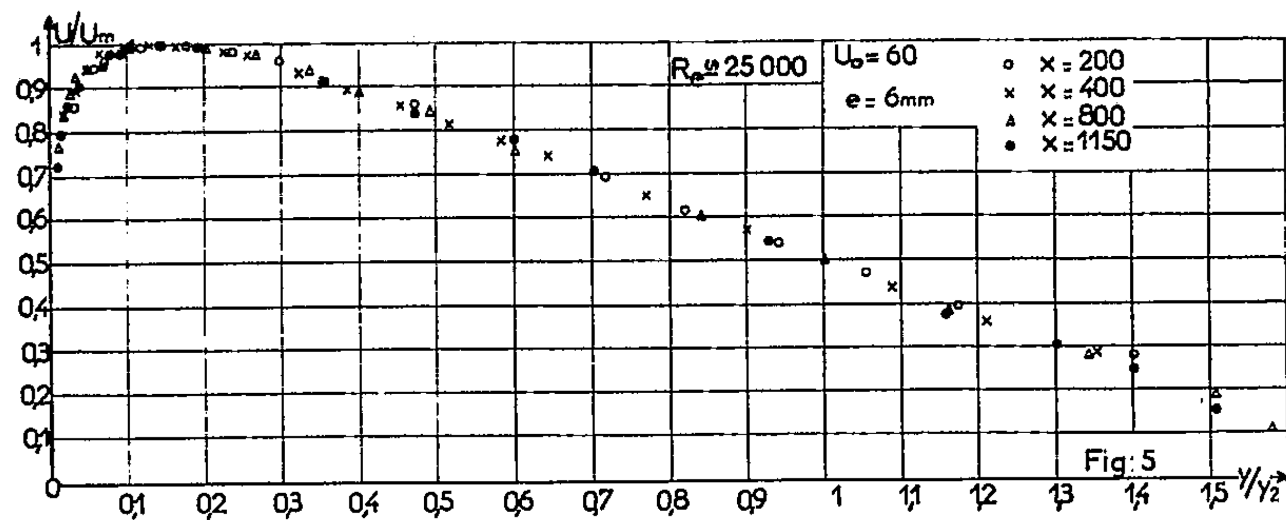


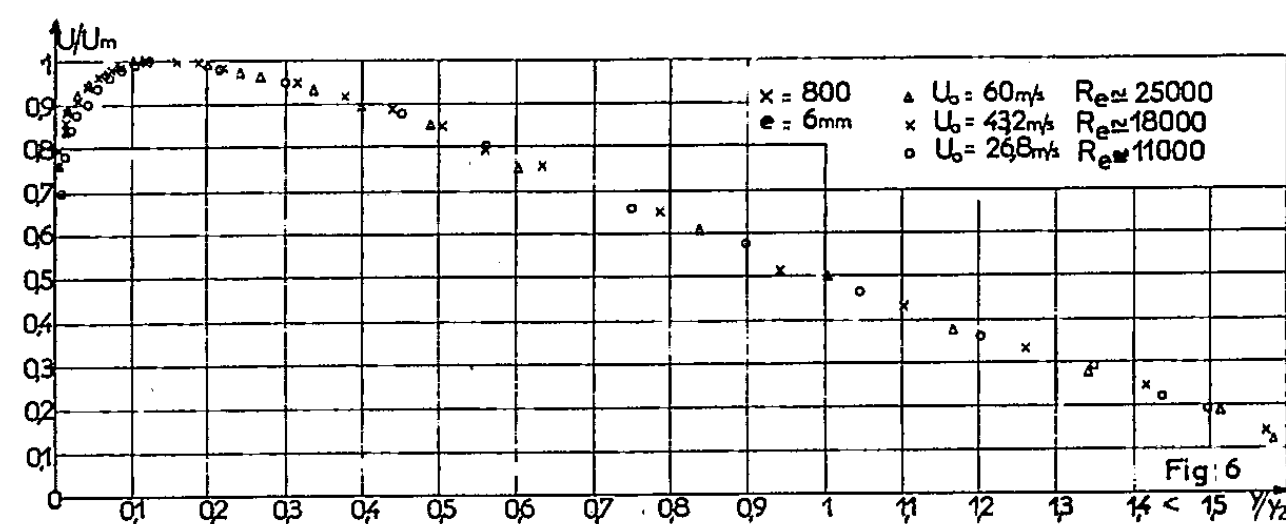
Fig. 2

L'évolution du profil est repérée dans chaque section d'abscisse x par le rapport $U/U_m = g(y)$, où U désigne la composante de la vitesse parallèle à la plaque à l'ordonnée y et U_m la composante maximale de cette vitesse dans la section (*fig.* 2).

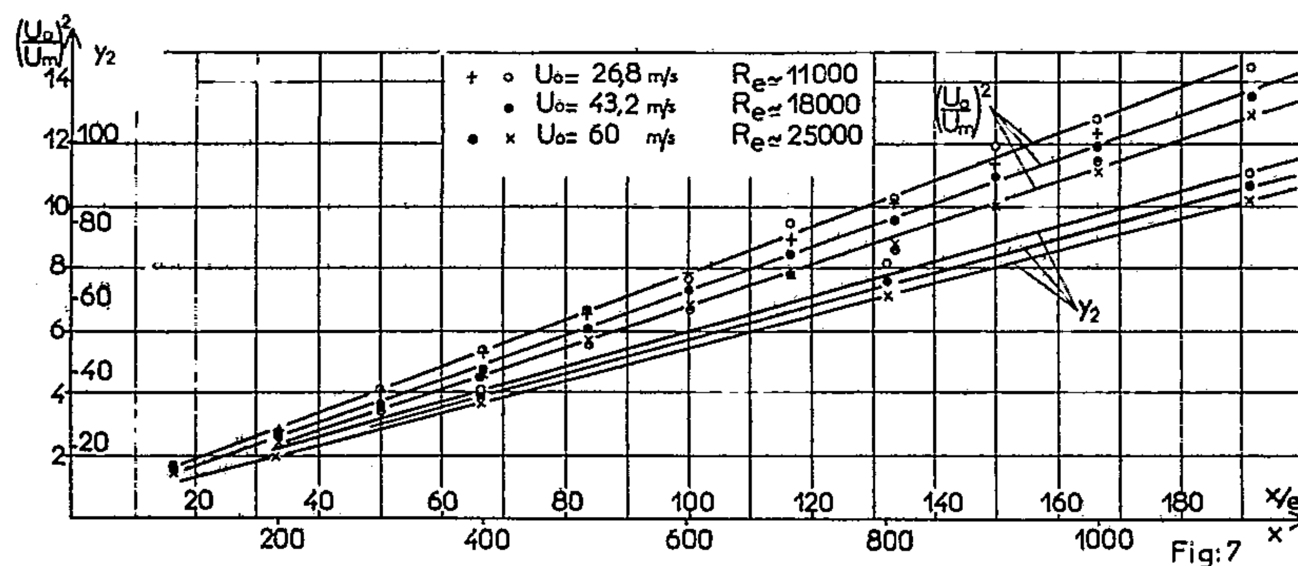

e = 6mm
U_o = 60m/s $R_e \simeq 25000$
$\frac{U}{U_m}$ en fonction de y
x=100
x=200
x=400
x=800
x=1150
Fig: 3
140 mm


U_o=60m/s $R_e \simeq 25000$
$\frac{U_m}{U_o}$
y_2
$\left(\frac{U_o}{U_m}\right)^2$
100mm
Fig: 4


U/Um
$R_e \simeq 25000$
U_o= 60
e = 6mm
x = 200
x = 400
x = 800
x = 1150
Fig: 5
y/y2


U/Um
x = 800
e = 6mm
U_o= 60m/s $R_e \simeq 25000$
U_o= 43,2m/s $R_e \simeq 18000$
U_o= 26,8m/s $R_e \simeq 11000$
Fig: 6
y/y2

L'évolution du profil entre les sections est définie par le rapport $U_m/U_0 = f(x)$ et la largeur du jet à chaque abscisse par l'ordonnée $y_2(x)$ où $U/U_m = 0,5$. La figure 3 représente la fonction $g(y)$ pour les abscisses 100, 200, 400, 800 et 1150 mm, pour une vitesse initiale de 60 m/s correspondant à un nombre de Reynolds rapporté à l'épaisseur e de la buse égal à 25 000 environ. La figure 4 donne l'allure des fonctions



$U_m/U_0 = f(x)$ et $y_2(x)$. Les fonctions y_2 de x et $(U_0/U_m)^2$ de x/e sont linéaires à la précision des mesures. La figure 5 montre le profil réduit des vitesses pour les sections $x = 400$, 800 et 1150 mm.

L'influence de la vitesse initiale U_0 caractérisée par R_e a été examinée pour le profil réduit (*fig.* 6) et pour les fonctions y_2 et $(U_0/U_m)^2$ (*fig.* 7).

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) Van der Hegge Zijnen, *Appl. Sc. Res.*, Section A, 7, 1958, p. 256.

(2) J. Mathieu, *Contribution à l'étude aérothermique d'un jet plan évoluant en présence d'une paroi* (*P. S. T.*, n° 374).

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble*
et *Laboratoire de Mécanique des Fluides, École Centrale Lyonnaise.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la profondeur de formation de l'effet Lindholm.* Note (*) de M. **Michel Jorand**, présentée par M. André Danjon.

L'effet Lindholm, ou déplacement des raies spectrales dû aux collisions, a la valeur suivante :

$$\delta\nu_L = AC^{\frac{2}{5}} p T^{-\frac{7}{10}}, \qquad (1)$$

où les symboles ont les significations usuelles,

Il existe d'après Lindholm une relation simple entre $\delta\nu_L$ et la constante d'amortissement par collision γ :

$$\delta\nu_L = 0,36\gamma. \qquad (2)$$

La constante γ a été déterminée par des mesures, assez imprécises d'ailleurs, relatives aux courbes de croissance [*voir* par exemple Minnaert ([2])].

Miss Adam ([3]) a utilisé cette relation et ces déterminations, et obtenu, pour $\delta\lambda_L$, les valeurs suivantes, pour les raies du fer :

Cos θ.	γ (s^{-1}).	$\delta\lambda$ (Å).
1,00	$0,83.10^{10}$	0,0041
0,20	0,36 »	0,0018
0,15	0,26 »	0,0013

Cette détermination est critiquable en raison de l'imprécision des déterminations de γ; et du fait que la relation de proportionnalité ([4]) n'est qu'approchée, en raison du rôle de l'amortissement par rayonnement, qui s'ajoute à l'amortissement par collision, et qui ne dépend pas de la pression; ce fait doit conduire à la conclusion que les valeurs de Miss Adam sont surestimées.

Or un calcul précis de l'effet Lindholm est nécessaire, en raison du rôle de cet effet dans la variation entre le centre et le bord du disque solaire des longueurs d'onde des raies spectrales, mesuré par Miss Adam, et précisément dû à la combinaison des effets Einstein (déplacement gravitationnel), Lindholm (effets des collisions) et Doppler-Fizeau (mouvements de matière).

Le problème important au point de vue de la connaissance du Soleil étant de déterminer le champ de vitesses, il importe de corriger exactement les observations des effets Einstein (ce qui est facile) et Lindholm.

Pour calculer l'effet Lindholm, l'auteur a résolu le problème du transfert dans l'atmosphère solaire pour une raie dont le coefficient d'absorption est décalé en fréquence d'une quantité $\delta\nu_L$ définie par l'équation (1) et par conséquent variable avec la profondeur (*fig.* 1). Ce problème est analogue à celui de la formation des raies dans le spectre des céphéides ou à celui du transfert au voisinage des taches solaires, tenant compte de l'effet Evershed variable avec la profondeur.

L'équation utilisée est la suivante :

$$\partial I = I_{R_0} - I_{R_\nu} = \int_0^{\infty} B(T(\tau_0))\, e^{-\tau_{R_0}} \left[1 - \frac{\varkappa_{R_\nu}}{\varkappa_{R_0}} e^{\tau_{R_0}-\tau_{R_\nu}} \right] d\tau_{R_\nu},$$

où les notations sont classiques.

L'effet Lindholm intervient dans le calcul de τ_{R_ν}

On obtient ainsi les points de la figure 2.

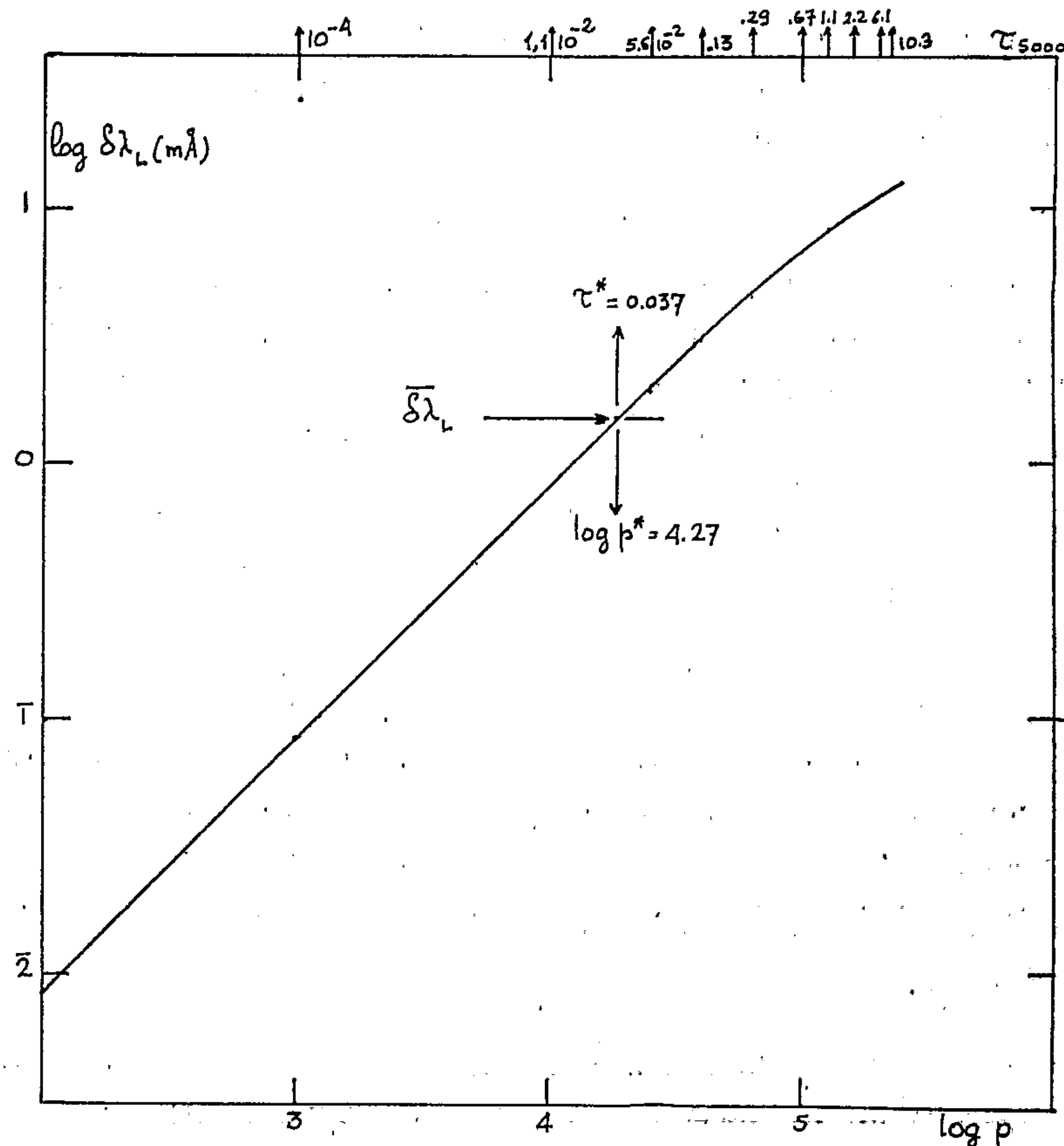


Fig. 1.

Remarquons que cette figure représente, à une échelle énorme, le fond de la raie considérée (Mn 6013,50) et par suite la dispersion des points autour de la courbe moyenne tracée par les moindres carrés est assez faible, en raison des améliorations apportées par notre méthode aux méthodes directes. Des calculs en cours sur I. B. M. 650 apporteront une précision encore accrue.

La valeur de l'effet Lindholm résultant est alors de

$$\partial\lambda_L = 0{,}0015\,\text{Å},$$

ce qui est inférieur aux valeurs de Miss Adam.

Sa profondeur de formation (profondeur à laquelle l'effet $\delta\lambda_L$ local est égal à l'effet résultant) est alors de

$$\tau_L^* = 0,037.$$

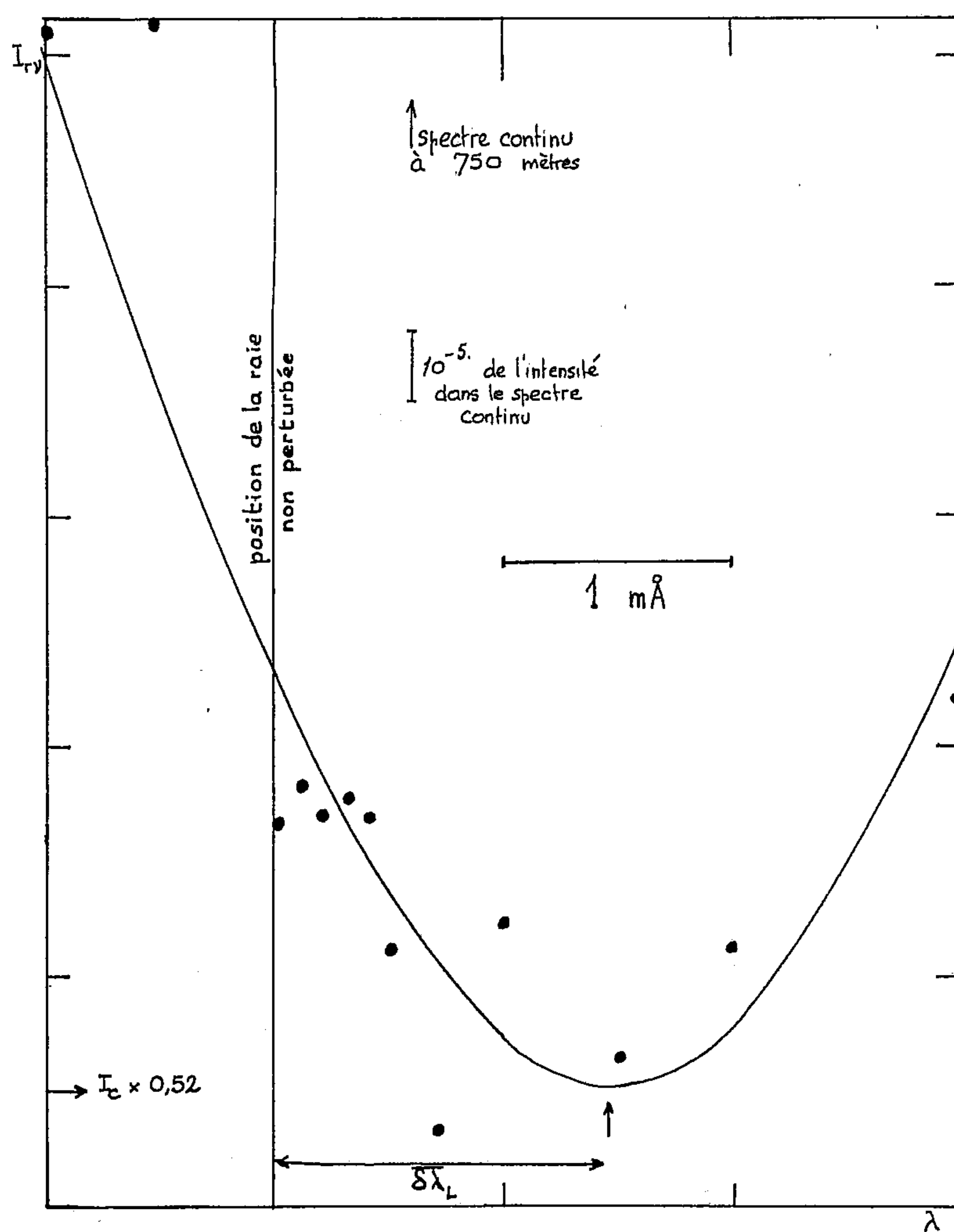


Fig. 2.

Cette notion de profondeur moyenne de formation de l'effet Lindholm sera utilisée dans la suite pour simplifier les interprétations, même dans le cas où la constante A de Lindholm est sujette à caution, notamment en ce qui concerne son signe [Spitzer (4)].

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) E. LINDHOLM, *Ark. Math. Astrom. Phys.*, B, 28, n° 3, 1941.
(2) M. G. M. MINNAERT, *The photosphere*, dans *The Sun*, Kuiper, Chicago U. P., 1952.
(3) M. G. ADAM, *M.N.R.A.S.*, 108, 1948, p. 459.
(4) L. SPITZER, *M.N.R.A.S.*, 110, 1950, p. 216.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Anticommutateur du champ spinoriel en Relativité générale.* Note de M. **André Lichnerowicz**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude de l'équation de Klein-Gordon et de l'équation de Dirac en Relativité générale. Construction à partir de la théorie mathématique des propagateurs d'un anticommutateur pour le champ spinoriel libre.

1. Sur un espace-temps de Minkowski rapporté à des repères orthonormés et de métrique $\eta_{\alpha\beta}$, désignons par $\gamma^\alpha = (\gamma^{\alpha a}{}_b)$ [1] les matrices de Dirac qui, avec l'unité e, engendrent une algèbre de Clifford :

$$\gamma^\alpha \gamma^\beta + \gamma^\beta \gamma^\alpha = 2\eta^{\alpha\beta} e.$$

Si $\gamma_\alpha = \eta_{\alpha\beta}\gamma^\beta$, on sait que pour $\lambda \neq \mu$, on a $\gamma_\alpha \gamma^\lambda \gamma^\mu \gamma^\alpha = 0$; $\sim$ désignant le passage à la matrice adjointe usuelle, les γ^α sont supposées telles que

$$\tilde{\gamma}^\alpha = \eta^{\alpha\alpha}\gamma^\alpha.$$

Si $A = (A^{\lambda'}_\alpha)$ est une matrice du groupe de Lorentz L (4), $A^{-1} = (A^\alpha_{\lambda'})$ la matrice inverse, la représentation spinorielle bivalente de L (4) sur Spin (4) : $A \to \Lambda \in$ Spin (4) peut être définie par la relation

$$\Lambda \gamma^\alpha \Lambda^{-1} = A^\alpha_{\lambda'} \gamma^{\lambda'}. \tag{1}$$

Il lui correspond un isomorphisme d'algèbres de Lie qui peut être décrit de la manière suivante : si μ est un élément de l'algèbre de Lie de L (4) défini par un tenseur antisymétrique $\mu^{\alpha\beta}$ et si λ est l'élément correspondant de l'algèbre de Lie de Spin (4), on déduit de (1) :

$$\gamma^\alpha \lambda - \lambda \gamma^\alpha = \mu^{\alpha\beta}\gamma_\beta. \tag{2}$$

De cette relation *et de la correspondance des crochets* on déduit

$$\lambda = \frac{1}{4}\mu^{\alpha\beta}\gamma_\alpha\gamma_\beta. \tag{3}$$

2. Sur un espace-temps V_4 de la Relativité générale, muni d'une métrique de type hyperbolique normal, on considère uniquement les repères orthonormés, éléments d'un fibré principal $\mathcal{E}(V_4)$ de groupe structural L (4). La variété V_4 admet une connexion riemannienne $\omega = (\omega^\alpha_\beta)$, de coefficients $C^\alpha_{\beta\rho}$ par rapport aux repères de $\mathcal{E}(V_4)$. On suppose V_4 telle que de $\mathcal{E}(V_4)$ on puisse déduire *par extension* un fibré principal $\mathcal{S}(V_4)$ de groupe structural Spin (4) (ce qui est équivalent à la nullité d'une certaine classe de Stiefel-Whitney) [2]. Un point z de $\mathcal{S}(V_4)$ est dit un repère spinoriel. Un *spineur contravariant* $\psi = (\psi^a)$ est une application $z \to \psi(z)$ de $\mathcal{S}$ dans un espace vectoriel M de matrices telle qu'on ait

$$\psi(z\Lambda^{-1}) = \Lambda\psi(z), \qquad \Lambda = (\Lambda^{a'}_b) \in \mathrm{Spin}(4).$$

Un *spineur covariant* $\varphi = (\varphi_a)$ est une application $z \to \varphi(z)$ de $\mathfrak{S}$ dans le dual M* telle que $\varphi(z\Lambda^{-1}) = \varphi(z)\Lambda^{-1}$.

De la forme bilinéaire $\varphi\psi$, on déduit par intégration sur V_4, dans le cas où l'intersection des supports des deux spineurs est compacte, une forme bilinéaire à valeurs complexes notée $\langle \varphi, \psi \rangle$. Si ψ est un spineur contravariant, $\bar{\psi} = \tilde{\psi}\gamma^0$ définit un spineur covariant, dit l'*adjoint de Dirac* du précédent.

Une connexion spinorielle est une connexion infinitésimale sur le fibré principal $\mathfrak{S}$. Elle est définie par une 1-forme convenable de $\mathfrak{S}$ à valeurs dans l'algèbre de Lie de Spin (4). On peut déduire de (3) qu'à la connexion riemannienne de V_4 est canoniquement associée une *connexion spinorielle* définie par la 1-forme

$$\sigma = \frac{1}{4}\omega^{\alpha\beta}\gamma_\alpha\gamma^\beta.$$

Ses coefficients peuvent s'écrire

$$\sigma^a_{b\rho} = \frac{1}{4} C^\alpha_{\beta\rho}\gamma_\alpha{}^a{}_r\gamma^{\beta r}{}_b.$$

Les tenseurs-spineurs dérivées covariantes d'un spineur contravariant ou covariant admettent les composantes

$$\nabla_\rho\psi^a = \partial_\rho\psi^a + \sigma^a_{r\rho}\psi^r, \qquad \nabla_\rho\varphi_a = \partial_\rho\varphi_a - \sigma^r_{a\rho}\varphi_r,$$

où ∂_ρ désigne la dérivée pfaffienne. Nous appelons *laplacien d'un spineur* l'opérateur différentiel sur les spineurs

$$(4) \qquad \Delta = -\gamma^\alpha\gamma^\beta\nabla_\alpha\nabla_\beta = -\nabla^\alpha\nabla_\alpha + \frac{1}{4}R,$$

où R est la courbure riemannienne scalaire; Δ vérifie $\langle \Delta\varphi, \psi \rangle = \langle \varphi, \Delta\psi \rangle$. Si ψ et ψ_1 sont des spineurs contravariants, de $\Delta\psi = \psi_1$, on déduit par passage aux adjoints de Dirac $\Delta\bar{\psi} = \bar{\psi}_1$.

3. Si $\delta(x, x')$ est le biscalaire de Dirac ([3]), $\delta^a_{b'}\delta(x, x')$ définit un bispineur-distribution $s(x, x')$ contravariant en x et covariant en x', le bispineur de Dirac. L'opérateur $(\Delta - \varepsilon^2)$ ($\varepsilon = \text{Cte}$) sur les spineurs contravariants admet localement deux *noyaux élémentaires* $G^\pm(x, x')$ [de composantes $G^{\pm a}_{b'}(x, x')$], c'est-à-dire deux bispineurs-distributions contravariants en x, covariants en x', solutions de

$$(5) \qquad (\Delta_x - \varepsilon^2)\,G^\pm(x, x') = s(x, x')$$

admettant pour x' donné un support, soit dans le futur, soit dans le passé de ce point. De l'unicité des solutions de l'équation associée à $(\Delta - \varepsilon^2)$ et à supports compacts, soit dans le futur, soit dans le passé, on peut déduire

$$(6) \qquad \bar{G}^\pm(x', x) = G^\mp(x, x'),$$

où l'on a posé, comme pour tout bispineur :

$$\overline{G}^{\pm} = \gamma^0 \tilde{G}^{\pm} \gamma^0.$$

Il en résulte que les noyaux élémentaires vérifient aussi

(7) $$(\Delta_{x'} - \varepsilon^2) G^{\pm}(x, x') = s(x, x').$$

Le propagateur spinoriel $G(x, x')$ est le bispineur différence des deux noyaux élémentaires.

4. Introduisons sur les spineurs contravariants les deux opérateurs de Dirac

$$L\psi = i\gamma^\alpha \nabla_\alpha \psi - \varepsilon\psi, \qquad L'\psi = i\gamma^\beta \nabla_\beta \psi + \varepsilon\psi$$

et sur les spineurs covariants les deux opérateurs

$$\overline{L}\varphi = -(i\nabla_\alpha \varphi \gamma^\alpha + \varepsilon\varphi), \qquad \overline{L}'\varphi = -(i\nabla_\beta \varphi \gamma^\beta - \varepsilon\varphi).$$

On a manifestement $LL' = \Delta - \varepsilon^2$, $\overline{L}.\overline{L}' = \Delta - \varepsilon^2$. Si l'intersection des supports de φ et ψ est compacte, on a

(8) $$\langle \varphi, L\psi \rangle = \langle \overline{L}\varphi, \psi \rangle.$$

Posons

$$S^{\pm}(x, x') = L'_x G^{\pm}(x, x'), \qquad S(x, x') = L'_x G(x, x').$$

Il vient

(9) $$L_x S^{\pm}(x, x') = s(x, x'), \qquad L_x S(x, x') = 0$$

et de (8) on peut déduire $S^{\pm}(x, x') = \overline{L}'_{x'} G^{\pm}(x, x')$ de telle sorte que

(10) $$\overline{L}_{x'} S^{\pm}(x, x') = s(x, x'), \qquad \overline{L}_{x'} S(x, x') = 0.$$

Du théorème d'unicité et des résultats précédents, on déduit

(11) $$\tilde{S}^{\pm}(x', x) = S^{\mp}(x, x'), \qquad \tilde{S}(x', x) = -S(x, x').$$

5. Supposons le champ spinoriel ψ soumis à l'équation de Dirac $L\varphi = 0$. La formule

(12) $$[\psi(x), \overline{\psi}(x')]_+ = \frac{\hbar}{i} S(x, x') = \frac{\hbar}{i} L'_x G(x, x'),$$

où le second membre est un bispineur contravariant en x, covariant en x' fournit d'après (9), (10), (11) un anticommutateur rigoureusement compatible avec l'équation de Dirac de la Relativité générale, à support, pour x' donné, dans et sur le conoïde caractéristique et se réduisant en Relativité restreinte à l'anticommutateur usuel de la théorie du champ spinoriel libre.

(1) Les indices grecs, ou indices tensoriels, prennent les valeurs 0, 1, 2, 3; les indices latins, ou indices spinoriels, les valeurs 1, 2, 3, 4.

(2) HAEFLINGER, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 505.

(3) Cette Note reprend les méthodes et notations de LICHNEROWICZ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1329 et 2287 et 250, 1960, p. 3122 et *Propagateurs et commutateurs en Relativité générale*, Publications de l'Institut des Hautes Études scientifiques, n° 10, 1961.

RELATIVITÉ. — *Une interprétation géométrique du champ électromagnétique.*

Note (*) de M. **Enrique Figueras**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans cette Note, nous déterminons les différents champs électromagnétiques, qui du point de vue algébrique sont associés à un tenseur des premières courbures. Ensuite, on voit que les équations d'Einstein-Maxwell limitent, en général, le nombre de ces champs à deux (égaux et opposés) dans le cas régulier d'un schéma électromagnétique pur.

1. En continuant l'étude du tenseur des premières courbures (t. des p. c.) $C_{\alpha\beta}$ que nous avons commencée dans une Note précédente [1] et afin de déterminer dans quelle mesure ce tenseur peut se substituer à $F_{\alpha\beta}$, nous allons préciser quels sont les $F_{\alpha\beta}$ associés à un $C_{\alpha\beta}$ donné. Les notations et les formes réduites employées seront les mêmes que dans la Note mentionnée.

Du point de vue algébrique, la formule (2) P [2] nous dit que, supposé $C_{\alpha\beta}$ non nul [3], si $F_{\alpha\beta}$ est associé à $C_{\alpha\beta}$, son opposé $-F_{\alpha\beta}$ est aussi associé à $C_{\alpha\beta}$.

Dans le cas régulier, si au point x envisagé on choisit un repère tel que $C_{\alpha\beta}$ prenne sa forme réduite, il est immédiat que les champs $F_{\alpha\beta}$ qui, par rapport à ce repère s'expriment dans leurs formes réduites avec les valeurs $X = \pm\sqrt{s}$ et $L = \pm\sqrt{s'}$, sont des $F_{\alpha\beta}$ associés à $C_{\alpha\beta}$. On démontre qu'il n'en existe pas d'autres et l'on peut énoncer : « Dans le cas régulier, si $|C| = 0$, il existe un seul couple de $F_{\alpha\beta}$ opposés, associés à $C_{\alpha\beta}$: ils se réduisent à la seule composante électrique (resp. magnétique) si l'on a $\mathrm{tr}\, C > 0$ (resp., $\mathrm{tr}\, C < 0$). Si $|C| \neq 0$, il existe deux couples de $F_{\alpha\beta}$ opposés associés à $C_{\alpha\beta}$. »

Dans le cas singulier, on sait que tous les champs électromagnétiques ayant le même tenseur de Maxwell, c'est-à-dire « tous les $F_{\alpha\beta}$ associés au même $C_{\alpha\beta}$ sont ceux qu'on obtient à partir de l'un deux, par rotation du plan de polarisation autour de l'axe de propagation de la radiation ».

On peut déterminer chacun des $F_{\alpha\beta}$ associé à un $C_{\alpha\beta}$ donné, à l'aide du vecteur $E^{\alpha}(u) = F^{\alpha}{}_{\beta}\, u^{\beta}$, qui, dans le cas d'un schéma électromagnétique, est dirigé suivant la normale principale aux trajectoires de direction $\vec{u}$ [1]. L'étude de ce vecteur nous montre que dans tous les cas, $F_{\alpha\beta}$ est déterminé par la donnée de :

Le 2-plan π associé [4] à une direction $\vec{u}$ fixée.

Le sens de la concavité des trajectoires de direction $\vec{u}$.

Le 2-plan π est déterminé par $C_{\alpha\beta}$, dans le cas régulier avec $|C| = 0$. Dans le cas régulier, avec $|C| \neq 0$, il est déterminé à une symétrie près

par rapport à un certain plan, et dans le cas singulier il l'est à une rotation près (la rotation du plan de polarisation) autour de $\vec{u}$.

2. En ce qui concerne son comportement analytique, le t. des p. c. doit satisfaire à l'équation qu'on obtient après substitution, dans l'équation d'Einstein, du tenseur de Maxwell par sa valeur (5) P. Dans le cas d'un schéma champ électromagnétique pur, cette équation se réduit à

(1) $$R_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta} - \frac{\operatorname{tr} C}{4} g_{\alpha\beta}$$

et l'équation de conservation du tenseur d'impulsion-énergie $\nabla_\alpha \tau^\alpha{}_\beta = 0$, se traduit par

(2) $$4 \nabla_\alpha C^{\alpha\beta} - \nabla_\beta \operatorname{tr} C = 0.$$

Si l'on suppose encore que $C_{\alpha\beta}$ corresponde à un $F_{\alpha\beta}$ régulier, les équations d'Einstein-Maxwell restreignent, en général, le nombre des $F_{\alpha\beta}$ associés. En effet, dans ce cas et d'après les travaux de Rainich ([5]), on sait que l'angle de rotation dual doit satisfaire à

(3) $$\nabla_\alpha \theta = (R_{\lambda\mu} R^{\lambda\mu})^{-\frac{1}{2}} \eta_{\alpha\beta\gamma}{}^{\delta} R^\beta{}_\nu \nabla_\delta R^{\nu\gamma},$$

où l'on a posé

(4) $$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sqrt{|g|}\, \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta},$$

avec

(5) $|g| =$ valeur absolue du dét $g_{\alpha\beta}$, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\delta} =$ indicateur de Kroneckner

De (6) P et (3) on déduit que $C_{\alpha\beta}$ doit satisfaire à

(6) $$\varepsilon \frac{\nabla_\alpha h}{2\sqrt{h}(1+h)} = -(R_{\lambda\mu} R^{\lambda\mu})^{-\frac{1}{2}} \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} R^\beta{}_\nu \nabla_\gamma R^{\nu\delta},$$

où l'on a posé

(7) $$h = \frac{\sqrt{\Delta} + \operatorname{tr} C}{\sqrt{\Delta} - \operatorname{tr} C}.$$

Donc, si l'on suppose toujours $g_{\alpha\beta}$ donné et si le deuxième membre de (6) ne s'annule pas, cette équation détermine univoquement la valeur de ε et θ peut prendre seulement deux valeurs, dont la différence est π; c'est-à-dire, « les équations d'Einstein-Maxwell limitent le nombre des champs $F_{\alpha\beta}$ associés à un $C_{\alpha\beta}$, à deux champs égaux et opposés, sauf dans le cas où le deuxième membre de (6) s'annule identiquement dans une région de la variété espace-temps V_4 ».

Les $C_{\alpha\beta}$ correspondant au cas d'exception sont caractérisés par $h =$ Cte; de (7) P on déduit que cette condition équivaut à

(8) $$\operatorname{tr}^4 C = K |C| \quad \text{(K, constante réelle).}$$

(*) Séance du 3 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3538.

(2) P après la référence d'une formule, signifie que celle-ci se trouve dans la Note indiquée dans (1).

(3) Étant $F_{\alpha\beta}$ antisymétrique, si $C_{\alpha\beta} = 0$, on a aussi $F_{\alpha\beta} = 0$.

(4) E. FIGUERAS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2143.

(5) G. Y. RAINICH, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 27, 1925, p. 106; *voir* aussi C. MISSNER et J. WHEELER, *Ann. Phys.*, 2, 1957, p. 525.

RELATIVITÉ. — *Équation de Gauss-Poisson dans les univers stationnaires.* Note (*) de M. **Carlo Cattaneo**, présentée par M. Joseph Pérès.

On généralise au cas stationnaire la formulation relativiste de l'équation de Gauss-Poisson, donnée dans une Note précédente pour le cas statique.

1. *L'équation de Gauss-Poisson dans le cas stationnaire classique.* — Nous avons montré récemment ([1]) quelle est, à notre avis, la traduction relativiste la plus fidèle de l'équation classique de Gauss-Poisson dans un univers statique. Pour étendre cette formulation au cas d'un univers stationnaire quelconque, il convient d'abord de considérer la même extension dans le cas newtonien, ce qui se fait d'ailleurs d'une façon immédiate. Au point de vue classique les conditions stationnaires les plus générales pour un champ gravitationnel, réel et apparent ensemble, dans un repère solide sont réalisées par une distribution quelconque de masses rigidement tournantes avec une vitesse angulaire constante $\vec{\omega}$. Dans le solide de référence S de repos de ces masses il est présent à la fois un champ gravitationnel réel $\vec{G}_g$ et un champ centrifuge $\vec{G}_c$ (nous ne nous occupons que des champs qui agissent sur une particule d'épreuve au repos par rapport à S), tous les deux stationnaires. Ces deux champs dérivent respectivement d'un potentiel gravitationnel newtonien $U_g(P)$ et d'un potentiel centrifuge $U_c(P) = \omega^2 r^2/2$ (r étant la distance du point P de l'axe de rotation de S), satisfaisant aux équations

$$\operatorname{div} \vec{G}_g \equiv \Delta U_g = -4\pi k\mu; \qquad \operatorname{div} \vec{G}_c \equiv \Delta U_c = 2\omega^2.$$

Si l'on introduit le champ gravitationnel total $\vec{G} = \vec{G}_g + \vec{G}_c$ et son potentiel $U = U_g + U_c$, ils satisfont à l'équation

$$\operatorname{div} \vec{G} \equiv \Delta U = -4\pi k\mu + 2\omega^2 \tag{1}$$

qui peut bien s'appeler l'équation classique de Gauss-Poisson dans le cas stationnaire général.

2. *Univers stationnaire relativiste.* — En gardant les conventions et les notations introduites dans la Note précédente ([1]), à laquelle le lecteur est prié de se rapporter, considérons maintenant un univers relativiste V_4 stationnaire, ce qui entraîne, en coordonnées adaptées, $\partial_4 g_{ik} = 0$. A ces coordonnées il correspond un fluide de référence ou « repère physique » S qu'on dira, à son tour, adapté au caractère stationnaire de V_4. Les lignes horaires de S (x^4 = var.) ne constituent pas en général une congruence normale, ce qui entraîne la présence d'un tenseur *tourbillon d'espace*

$$\tilde{\Omega}_{ij} \equiv \gamma_4 \left[\tilde{\partial}_i \left(\frac{\gamma_j}{\gamma_4} \right) - \tilde{\partial}_j \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_4} \right) \right].$$

Seulement dans le cas statique on a $\tilde{\Omega}_{ij} = 0$ et ladite congruence devient normale. Au tenseur $\tilde{\Omega}_{ij}$, pensé comme tenseur de Σ_x, 3-plan tangent normal à $\vec{\gamma}$, correspond un trivecteur adjoint : à ce vecteur d'espace, multiplié par $c/2$, on attribue, par une évidente analogie en théorie classique des fluides, le nom de *vitesse de rotation* locale du repère S :

$$(2) \qquad \omega^1 = \frac{c}{2\sqrt{\gamma}}\tilde{\Omega}_{23}, \qquad \omega^2 = \frac{c}{2\sqrt{\gamma}}\tilde{\Omega}_{31}, \qquad \omega^3 = \frac{c}{2\sqrt{\gamma}}\tilde{\Omega}_{12} \qquad (\gamma = \text{dét}\,\|\gamma_{\alpha\beta}\|).$$

Cette définition, très spontanée, a été employée par plusieurs auteurs. Nous ajouterons ici, qu'en employant cette définition et en désignant par $\vec{A}$ l'accélération absolue d'une particule du fluide S (accélération d'entraînement), le champ gravitationnel standard $\vec{G}$ [1], s'exprime, dans un repère quelconque, même non stationnaire, sous la forme

$$\vec{G} = -\vec{A} - 2\vec{\omega} \wedge \vec{v}$$

qui convient classiquement aux champs apparents [2].

3. *Formulation relativiste de l'équation de Gauss-Poisson.* — Dans le cas stationnaire, comme dans le cas statique, le champ de repos $\vec{G}_0$ (c'est-à-dire le champ mesuré au moyen d'une particule d'épreuve au repos en S) se réduit à un champ de gradient

$$(3) \qquad \vec{G}_0 = \text{grad}\,U, \qquad U = -c^2 \log\sqrt{-g_{44}}.$$

Pour établir l'équation différentielle à laquelle satisfont ces deux grandeurs physiques envisageons, comme dans le cas statique, l'équation scalaire

$$(4) \qquad c^2\gamma^i\gamma^k R_{ik} = -c^2\chi\gamma^i\gamma^k\left(T_{ik} - \frac{1}{2}T g_{ik}\right)$$

qui se déduit des équations gravitationnelles par composition avec $c^2\gamma^i\gamma^k$. Il suffit de supposer V_4 stationnaire pour que le premier membre de (4) puisse s'écrire $c^2\gamma^i\gamma^k R_{ik} = \text{div}\,\vec{G}_0 - (c^2/4)\,\tilde{\Omega}^{rs}\tilde{\Omega}_{rs}$, div étant le symbole de divergence *quadridimensionnelle*. Cela peut se reconnaître, par exemple, à l'aide des formules qui expriment les composantes covariantes des tenseurs de courbure en repère mobile orthonormé, dans le cas stationnaire [3]. Comme on voit immédiatement le scalaire $(c^2/4)\,\tilde{\Omega}^{rs}\tilde{\Omega}_{rs}$ n'est que le double de la norme du vecteur $\vec{\omega}$, de sorte que (4) peut s'écrire, en désignant par Δ l'opérateur de Laplace en V_4,

$$(5) \qquad \text{div}\,\vec{G}_0 \equiv \Delta U = -c^2\chi\gamma^i\gamma^k\left(T_{ik} - \frac{1}{2}T g_{ik}\right) + 2\omega^2.$$

Si en particulier on suppose que le champ est localement engendré par de la matière pure au repos en S ($T_{ik} = \mu_0 c^2 \gamma_i \gamma_k$), (5) devient

$$\text{div}\,\vec{G}_0 \equiv \Delta U = -4\pi k\mu_0 + 2\omega^2$$

et s'identifie formellement avec l'équation classique (1). Si l'on pense que la correspondance entre les deux formulations, relativiste et classique, n'est pas seulement formelle, les grandeurs correspondantes ayant une même signification physique, on peut vraiment considérer l'équation (5) comme l'équivalent relativiste de l'équation de Gauss-Poisson dans les univers stationnaires. Comme dans le cas statique, il faut souligner le caractère quadridimensionnel de l'équation (5).

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2678.

(2) C. CATTANEO, *Rendiconti di Matematica*, Roma, 20, 1961, p. 32.

(3) A. LICHNÉROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, p. 119. *Voir* aussi : Y. THIRY, *J. Math. pures et appl.*, 9e série, 30, 1951, p. 327-331. Les dites formules ont été généralisées récemment au cas d'un univers non stationnaire, rapporté à un repère physique quelconque (IDA CATTANEO-GASPARINI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3722).

RELATIVITÉ. — *Sur les fronts d'onde en théorie unitaire d'Einstein. Étude générale.* Note (*) de MM. **August Montserrat** et **Louis Mas**, présentée par M. Joseph Pérès.

On étudie les discontinuités des tenseurs de courbure des différentes connexions riemanniennes à la traversée des surfaces caractéristiques de Lichnérowicz et de Maurer-Tison.

1. Nous nous plaçons sur une variété différentiable V_4 de classe C^2, C^4 par morceaux. Considérons un tenseur métrique $f_{\alpha\beta}$ de classe C^1, C^3 par morceaux. D'après Hadamard, à la traversée d'une surface Σ d'équation locale $\varphi(x^\alpha) = 0$ (qu'on supposera ici tangente en chaque point au cône $f^{\alpha\beta} l_\alpha l_\beta = 0$), on a

$$[\partial_{\rho\mu} f_{\alpha\beta}] = l_\rho l_\mu b_{\alpha\beta} \qquad (\partial_\alpha \varphi = l_\alpha).$$

Soit $\Gamma^\alpha_{\lambda\mu}$ la connexion riemannienne associée à $f_{\lambda\mu}$. D'après Bel [1] on peut écrire pour les discontinuités du tenseur de Ricci :

$$[R_{\alpha\lambda}] = m_\alpha l_\lambda + m_\lambda l_\alpha - \frac{1}{2} b_{\alpha\lambda} \vec{l}^2,$$

où

$$m_\alpha = \frac{1}{2}\left(b_{\alpha\beta} - \frac{b}{2} f_{\alpha\beta}\right) l^\beta \qquad (b = f^{\varepsilon\sigma} b_{\varepsilon\sigma}).$$

Remarquons que les conditions d'isothermie donnent

$$m_\alpha = 0$$

et comme dans nos hypothèses $\vec{l}$ est isotrope, on obtient sur Σ,

(1) $$[R_{\alpha\lambda}] = 0.$$

D'après Lichnérowicz [2] et (1) on aura sur Σ,

(2) $$\underset{\nu,\lambda,\mu}{S} l_\nu [R^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] \equiv l_\nu [R^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] + l_\lambda [R^\alpha{}_{\beta,\mu\nu}] + l_\mu [R^\alpha{}_{\beta,\nu\lambda}] = 0,$$

(3) $$l^\lambda [R^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}] = 0.$$

Réciproquement, si sur une surface Σ on a (2) et (3), $l_\alpha = \partial_\alpha \varphi$ est nécessairement isotrope et partant Σ est tangent en chaque point au cône $f^{\alpha\beta} l_\alpha l_\beta = 0$.

2. Définissons sur V_4 la connexion affine [3] $L^\alpha_{\beta\lambda}$ et les champs de tenseurs asymétriques $g_{\alpha\beta}$ et $g^{\alpha\beta}$. Si $f_{\alpha\beta}$ est une métrique quelconque, on a

(4) $${}_{(M)}\nabla_\rho f_{\alpha\beta} = \partial_\rho f_{\alpha\beta} - M^\sigma_{\rho\alpha} f_{\sigma\beta} - M^\sigma_{\rho\beta} f_{\sigma\alpha} \equiv Q_{\alpha\beta,\rho} \qquad \left[M^\sigma_{\rho\alpha} = \frac{1}{2}(L^\sigma_{\rho\alpha} + L^\sigma_{\alpha\rho})\right].$$

Aussi

(5) $${}_{(M)}\nabla_\rho f_{\alpha\beta} = \partial_\rho f_{\alpha\beta} - \Gamma^\sigma_{\rho\alpha} f_{\sigma\beta} - \Gamma^\sigma_{\rho\beta} f_{\sigma\alpha} = 0.$$

De (4) et (5) on tire l'identité

$$(6)\qquad \Gamma^{\nu}_{\rho\alpha} \equiv M^{\nu}_{\rho\alpha} + \frac{1}{2} f^{\beta\nu}(Q_{\alpha\beta,\rho} + Q_{\beta\rho,\alpha} - Q_{\rho\alpha,\beta}).$$

Décomposons les tenseurs $g_{\alpha\beta}$ et $g^{\alpha\beta}$ en partie symétrique et antisymétrique :

$$g_{\alpha\beta} = h_{\alpha\beta} + k_{\alpha\beta}, \qquad g^{\alpha\beta} = l^{\alpha\beta} + m^{\alpha\beta}$$

et posons

$$(7)\qquad \gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{F^2}(2h_{\alpha\beta} - l_{\alpha\beta}) \qquad \left(\frac{1}{F^2} \equiv \frac{g}{2h + 2k - g}\right),$$

où h, k et g sont les déterminants de $h_{\alpha\beta}$, $k_{\alpha\beta}$ et $g_{\alpha\beta}$ respectivement. On a alors

$$(8)\qquad {}_{(M)}\nabla_\rho \gamma_{\alpha\beta} = {}_{(M)}\nabla_\rho \left\{ \frac{1}{F^2}(2h_{\alpha\beta} - l_{\alpha\beta}) \right\} = F^2 \partial_\rho \frac{1}{F^2} + \frac{1}{F^2} {}_{(M)}\nabla_\rho (2h_{\alpha\beta} - l_{\alpha\beta}).$$

Des équations de liaison :

$${}_{(L)}\nabla_\rho g^{\alpha\beta} = 2 N^{\beta}_{\sigma\rho} g^{\alpha\sigma} \qquad \left[N^{\beta}_{\sigma\rho} = \frac{1}{2}(L^{\beta}_{\sigma\rho} - L^{\beta}_{\rho\sigma})\right],$$

on obtient ([4]), ([5])

$$(9)\qquad {}_{(M)}\nabla_\rho\, l_{\alpha\beta} = N^{\mu}_{\sigma\rho} m^{\sigma\nu}(l_{\alpha\mu} l_{\beta\nu} + l_{\beta\mu} + l_{\alpha\nu}) \equiv \overset{1}{Q}_{\alpha\beta,\rho},$$

$$(10)\qquad {}_{(M)}\nabla_\rho h_{\alpha\beta} = N^{\mu}_{\alpha\rho} k_{\mu\beta} + N^{\mu}_{\beta\rho} k_{\mu\alpha} \equiv \overset{2}{Q}_{\alpha\beta,\rho}.$$

En substituant (9) et (10) dans (8) il vient

$$(11)\qquad {}_{(M)}\nabla_\rho \gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{F^2}\left(2\overset{2}{Q}_{\alpha\beta,\rho} - \overset{1}{Q}_{\alpha\beta,\rho}\right) + \gamma_{\alpha\beta} F^2 \partial_\rho \frac{1}{F^2} \equiv \overset{3}{Q}_{\alpha\beta,\rho}.$$

De (11) et (6) on obtient par un calcul facile :

$$(12)\qquad \gamma_{\varepsilon\nu} \overset{3}{\Gamma}{}^{\varepsilon}_{\alpha\rho} = \frac{2}{F^2} h_{\varepsilon\nu} \overset{2}{\Gamma}{}^{\varepsilon}_{\alpha\rho} - \frac{1}{F^2} l_{\varepsilon\nu} \overset{1}{\Gamma}{}^{\varepsilon}_{\alpha\rho} + \frac{1}{2}\left(\gamma_{\alpha\nu} F^2 \partial_\rho \frac{1}{F^2} + \gamma_{\rho\nu} F^2 \partial_\alpha \frac{1}{F^2} - \gamma_{\alpha\rho} F^2 \partial_\nu \frac{1}{F^2}\right),$$

où $\overset{3}{\Gamma}{}^{\varepsilon}_{\alpha\rho}$, $\overset{2}{\Gamma}{}^{\varepsilon}_{\alpha\rho}$ et $\overset{1}{\Gamma}{}^{\varepsilon}_{\alpha\rho}$ sont les connexions riemanniennes correspondantes à $\gamma_{\alpha\rho}$, $h_{\alpha\rho}$ et $l_{\alpha\rho}$ respectivement.

Compte tenu du fait que sur une surface Σ d'équation locale $\varphi(x^\alpha) = 0$, on a

$$[R^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}] = l_\lambda C^{\alpha}_{\beta\mu} - l_\mu C^{\alpha}_{\beta\lambda} \qquad (l_\lambda C^{\alpha}_{\beta\mu} = [\partial_\lambda \Gamma^{\alpha}_{\beta\mu}])$$

et prenant en (12) les discontinuités sur Σ on trouve

$$(13)\qquad \gamma_{\varepsilon\alpha}\left[\overset{3}{R}{}^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}\right] = \frac{2}{F^2} h_{\varepsilon\alpha}\left[\overset{2}{R}{}^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}\right] - \frac{1}{F^2} l_{\varepsilon\alpha}\left[\overset{1}{R}{}^{\alpha}{}_{\beta,\lambda\mu}\right] + \frac{1}{2} F^2 \theta \{ l_\lambda(\gamma_{\mu\varepsilon} l_\beta - \gamma_{\mu\beta} l_\varepsilon) - l_\mu(\gamma_{\lambda\varepsilon} l_\beta - \gamma_{\lambda\beta} l_\varepsilon) \},$$

où l'on a posé

$$l_\rho l_\lambda \theta = \left[\partial_{\rho\lambda} \frac{1}{F^2}\right] \qquad (l_\lambda = \partial_\lambda \varphi).$$

Par convention nous écrirons (13) sous la forme

$$(14) \qquad [\overset{3}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = \frac{2}{F^2}[\overset{2}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] - \frac{1}{F^2}[\overset{1}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] + \frac{1}{2}F^2\theta\{l_\lambda(\gamma_{\mu\alpha}l_\beta - \gamma_{\mu\beta}l_\alpha) - l_\mu(\gamma_{\lambda\alpha}l_\beta - \gamma_{\lambda\beta}l_\alpha)\}$$

3. *a.* Considérons comme tenseur métrique le tenseur $l_{\alpha\beta}$. Une surface Σ_1 d'équation locale $\varphi_1(x^\alpha) = 0$ tangente en chaque point au cône $l^{\alpha\beta}l_\alpha l_\beta = 0$ ($l_\alpha = \partial_\alpha\varphi_1$) est appelée caractéristique de Lichnerowicz. D'après (2) et (3), on aura sur Σ_1 :

$$(15) \qquad \underset{\nu,\lambda,\mu}{\mathrm{S}} l_\nu[\overset{1}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = 0,$$

$$(16) \qquad l^\lambda[\overset{1}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = 0 \qquad (l^\lambda = l^{\lambda\alpha}l_\alpha)$$

et d'après (14) et (16) :

$$(17) \qquad l^\mu[\overset{3}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = \frac{2}{F^2}l^\mu[\overset{2}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] + \theta\, l_\lambda l^\mu(h_{\mu\alpha}l_\beta - h_{\mu\beta}l_\alpha).$$

b. Si le tenseur métrique est $h_{\alpha\beta}$ et l'on considère les discontinuités à la traversée d'une surface Σ_2 d'équation locale $\varphi_2(x^\alpha) = 0$ tangente en chaque point au cône $h^{\alpha\beta}l_\alpha l_\beta = 0$, ($l_\alpha = \partial_\alpha\varphi_2$) on a de même

$$\underset{\nu,\lambda,\mu}{\mathrm{S}} l_\nu[\overset{2}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = 0,$$

$$l^\lambda[\overset{2}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = 0 \qquad (l^\lambda = h^{\lambda\alpha}l_\alpha),$$

$$l^\mu[\overset{3}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = -\frac{1}{F^2}l^\mu[\overset{1}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] - \frac{1}{2}\theta\, l_\lambda l^\mu(l_{\mu\alpha}l_\beta - l_{\mu\beta}l_\alpha).$$

c. Finalement si la métrique est $\gamma_{\alpha\beta}$, à la traversée d'une surface Σ_3 (6) d'équation locale $\varphi_3(x^\alpha) = 0$ tangente en chaque point au cône $\gamma^{\alpha\beta}l_\alpha l_\beta = 0$ ($l_\alpha = \partial_\alpha\varphi_3$) on a

$$\underset{\nu,\lambda,\mu}{\mathrm{S}} l_\nu[\overset{3}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = 0,$$

$$l^\lambda[\overset{3}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = 0,$$

$$2\,l^\mu[\overset{2}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}] = l^\mu[\overset{1}{R}_{\alpha\beta,\lambda\mu}].$$

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) L. Bel, *La radiation gravitationnelle, Thèse*, Paris, 1960. Le tenseur de Ricci est construit avec la connexion riemannienne $\Gamma^\alpha_{\lambda\mu}$.

(2) A. Lichnerowicz, *Annali di Matem.*, 4e série, 50, 1960.

(3) Les notations sont celles employées par A. Lichnérowicz dans *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1954.

(4) L. Mas et A. Montserrat, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 382.

(5) A. Montserrat et L. Mas, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1110.

(6) Les surfaces Σ_2 et Σ_3 sont appelées caractéristiques de Maurer-Tison.

RELATIVITÉ. — *États de radiation totale en Relativité générale.* Note (*) de M. **Jean Hély**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

On définit deux ensembles nouveaux d'états de radiation totale, dont l'un se compose d'états de radiation pure, au sens de A. Lichnérowicz, et l'autre non.

Lemme I. — *Si l est une fonction des x^α, de gradient l_α ($\alpha = 1, 2, \ldots, n$), telle que m relations ($m < n$) de la forme*

(A) $$\psi_1 = \psi_2 = \ldots \psi_i \ldots = \psi_m = 0.$$

où les ψ_i sont des fonctions des l_α et de l, homogènes par rapport aux l_α, soient satisfaites, on peut écrire

(B) $$x^\alpha = \frac{\partial\varphi}{\partial l_\alpha} + \sum_i \lambda_i \frac{\partial\psi_i}{\partial l_\alpha}, \qquad 1 = \frac{\partial\varphi}{\partial l} + \sum_i \lambda_i \frac{\partial\psi_i}{\partial l},$$

φ désignant une fonction de l et des l_α, homogène et de degré 1 par rapport aux l_α, et les λ_i m paramètres auxiliaires.

Les m équations (A) et les $n+1$ équations (B) permettent en effet de définir les $m\lambda_i$, les nl_α et l en fonction des x^α, et il appert que

$$l_\alpha\, dx^\alpha = d(l_\alpha x^\alpha) - x^\alpha\, dl_\alpha = d\left(l_\alpha \frac{\partial\varphi}{\partial l_\alpha} + \sum_i \lambda_i l_\alpha \frac{\partial\psi_i}{\partial l_\alpha}\right)$$
$$- \left[\left(d\varphi - \frac{\partial\varphi}{\partial l} dl\right) + \sum_i \lambda_i \left(d\psi_i - \frac{\partial\psi_i}{\partial l} dl\right)\right] = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial l} + \sum_i \lambda_i \frac{\partial\psi_i}{\partial l}\right) dl = dl,$$

puisque $l_\alpha(\partial\varphi/\partial l_\alpha) = \varphi$, $l_\alpha(\partial\psi_i/\partial l_\alpha) = 0$, $d\psi_i = 0$; ce qui montre que l_α est bien le gradient de l.

On vérifie aisément, par ailleurs, que $l_\alpha x^\alpha = \varphi$, et cette équation n'est autre que celle du $(n-1)$-plan tangent au point x^α à la $(n-1)$-surface $l =$ Cte passant par ce point.

Lemme II. — *Si $n = 4$, $m = 1$ et $\psi_1 = \sum_\alpha l_\alpha l_\alpha \equiv l_\alpha l_\alpha$, les dérivées secondes $l_{\alpha\beta}$ de l sont telles que*

(C) $$l_{\alpha\beta} = u_\alpha u_\beta + v_\alpha v_\beta - \frac{\partial^2\varphi}{\partial l^2} l_\alpha l_\beta,$$

avec

$$u_\alpha v_\alpha = u_\alpha l_\alpha = v_\alpha l_\alpha = u_\alpha \frac{\partial^2\varphi}{\partial l_\alpha\, \partial l} = v_\alpha \frac{\partial^2\varphi}{\partial l_\alpha\, \partial l} = 0.$$

Si $n = 4$, $m = 2$, $\psi_1 = l_\alpha l_\alpha$ *et ψ_2 arbitraire,*

(D) $$l_{\alpha\beta} = u_\alpha u_\beta + l_\alpha v_\beta + v_\alpha l_\beta,$$

avec

$$u_\alpha v_\alpha = u_\alpha l_\alpha = v_\alpha l_\alpha = u_\alpha \frac{\partial\psi_2}{\partial l_\alpha} = l_\alpha \frac{\partial\psi_2}{\partial l_\alpha} = 0, \qquad v_\alpha \frac{\partial\psi_2}{\partial l_\alpha} = -\frac{\partial\psi_2}{\partial l}.$$

Si $n=4$, $m=2$, $\psi_1 = l_\alpha l_\alpha$ *et* $\partial\psi_2/\partial l = 0$,

$$l_{\alpha\beta} = u_\alpha u_\beta - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial l^2} l_\alpha l_\beta, \tag{E}$$

avec

$$l_\alpha u_\alpha = l_\alpha \frac{\partial\psi_2}{\partial l_\alpha} = u_\alpha \frac{\partial\psi_2}{\partial l_\alpha} = u_\alpha \frac{\partial^2\varphi}{\partial l_\alpha \partial l} = 0.$$

THÉORÈME I. — *Le modèle d'univers de tenseur métrique* $g_{\alpha\beta} = 1_{\alpha\beta} + 2a l_\alpha l_\beta$, *où* l_α *représente le gradient d'une fonction* l *des* x^α, *telle que* $l_\alpha l_\alpha = 0$, a *une fonction de* l *et* $1_{\alpha\beta}$ *la matrice-unité, décrit un état de radiation totale pure, au sens de A. Lichnérowicz, si* $\partial^2_{\alpha\beta} l \equiv l_{\alpha\beta}$ *est du type* (E) *étudié dans le précédent lemme.*

En vertu de formules données dans une Note antérieure [1] et de ce que, dans le cas (E) :

$$l_{\gamma\alpha} l_{\gamma\beta} = l_{\gamma\gamma}\left(l_{\alpha\beta} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial l^2} l_\alpha l_\beta\right), \qquad l_{\gamma\delta} l_{\gamma\delta} = l_{\gamma\gamma} l_{\delta\delta},$$

le tenseur de Ricci est en effet :

$$R_{\alpha\beta} = l_{\gamma\gamma}\left(\frac{da}{dl} - 2a\frac{\partial^2\varphi}{\partial l^2}\right) l_\alpha l_\beta, \qquad \text{tandis que} \quad l^\alpha R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0.$$

On vérifie aisément, par ailleurs, que la divergence du vecteur $(l^{\gamma}_{;\gamma})\, l^\alpha$ est nulle [elle le serait encore si l'on passait du cas (E) au cas (D) avec le même tenseur $g_{\alpha\beta}$].

THÉORÈME II. — *Le modèle d'univers de tenseur métrique*

$$g_{\alpha\beta} = 1_{\alpha\beta} + 2a\, l_{\gamma\gamma} l_\alpha l_\beta,$$

où l_α *représente le gradient d'une fonction* l *des* x^α, *telle que* $l_\alpha l_\alpha = 0$, a *une fonction de* l *et* $l_{\gamma\gamma}$ *l'expression* $\sum_\gamma \partial^2_{\gamma\gamma} l$, *décrit un état de radiation totale si* $\partial^2_{\alpha\beta} l \equiv l_{\alpha\beta}$ *étant du type* (C) *étudié au lemme* II, $\bar{u}^2$ *est en outre égal à* $\bar{v}^2$.

En vertu de formules données dans une Note antérieure, déjà citée, et de ce que, dans le cas considéré :

$$2\, l_{\gamma\alpha} l_{\gamma\beta} = l_{\gamma\gamma}\left(l_{\alpha\beta} + \frac{\partial^2\varphi}{\partial l^2} l_\alpha l_\beta\right), \qquad 2\, l_{\gamma\delta} l_{\gamma\delta} = l_{\gamma\gamma} l_{\delta\delta},$$

le tenseur de Ricci est en effet :

$$R_{\alpha\beta} = \left[(l_{\gamma\gamma})^2\left(\frac{da}{dl} - 3a\frac{\partial^2\varphi}{\partial l^2}\right) - a\,\partial^2_{\gamma\gamma} l_{\delta\delta}\right] l_\alpha l_\beta,$$

mais le tenseur $l^\alpha R_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ n'est pas nul et l'on n'a donc pas affaire à un état de radiation totale pure, au sens de A. Lichnerowicz.

On vérifie aisément, par ailleurs, que la divergence du vecteur $(l^{\gamma}_{;\gamma})^2 l^\alpha$ est nulle, et qu'il en est de même de celle du vecteur $(l^{\gamma\delta}_{;\gamma;\delta})\, l^\alpha$ en vertu de l'identité $R^\alpha_{\beta;\alpha} = 0$.

Application du théorème précédent. — Pour que, dans le cas (C), $\overline{u}^2 = \overline{v}^2$, il faut et il suffit, comme le montre un calcul assez long, que

$$\text{(F)} \qquad 2\frac{\partial^2 \varphi}{\partial l_\gamma \partial l_\alpha}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial l_\gamma \partial l_\beta} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial l_\gamma \partial l_\gamma}\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial l_\alpha \partial l_\beta} + \rho l_\alpha l_\beta\right),$$

compte tenu, le cas échéant, des égalités $l_\alpha l_\alpha = 0$ et $\partial\varphi/\partial l = 1$.

Il vient alors

$$\frac{2 l_{\alpha\beta}}{l_{\gamma\gamma}} = 1_{\alpha\beta} - l_\alpha m_\beta - m_\alpha l_\beta, \qquad \text{avec} \quad l_\gamma m_\gamma = 1,$$

$$m_\alpha = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial l_\alpha \partial l} + \left(\frac{1}{l_{\gamma\gamma}}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial l^2} - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial l_\gamma \partial l}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial l_\gamma \partial l}\right) l_\alpha,$$

$$\frac{2}{l_{\gamma\gamma}} = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial l_\gamma \partial l_\gamma} + \left(x^\gamma - \frac{\partial \varphi}{\partial l_\gamma}\right)\frac{\partial^2 \varphi}{\partial l_\gamma \partial l}.$$

Une expression de φ qui satisfait la condition (F) est, par exemple, une fonction Φ de l, des l_α et de $l_\gamma l_\gamma$, homogène et de degré 1 par rapport à l'ensemble des l_α et de $\sqrt{l_\gamma l_\gamma}$, de la forme $l_\alpha f_\alpha$ (où les f_α désignent quatre fonctions de l) et de dérivées finies pour $l_\gamma l_\gamma \doteq 0$ [2].

On a ainsi

$$\varphi = (\Phi)_{l_\gamma l_\gamma = 0} + l_\gamma l_\gamma \left[\frac{\partial \Phi}{\partial(l_\gamma l_\gamma)}\right]_{l_\gamma l_\gamma = 0} + \ldots,$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial l_\alpha} - f_\alpha :: l_\alpha \qquad \text{puisque} \quad l_\gamma l_\gamma = 0,$$

$$(x^\alpha - f_\alpha)(x^\alpha - f_\alpha) = 0,$$

ce qui définit l en fonction des x^α comme dans le cas où φ est simplement de la forme $l_\alpha f_\alpha$.

On peut en déduire que, comme dans ce cas :

$$l_{\beta\beta}(x^\alpha - f_\alpha) = 2 l_\alpha, \qquad \partial^2_{\alpha\alpha} l_{\beta\beta} = 0.$$

Si, notamment, $f_\alpha = k_\alpha f(l)$, les k_α étant constants, il vient

$$k_\alpha k_\alpha f(l) = k_\alpha x^\alpha \pm \sqrt{(k_\alpha x^\alpha)^2 - k_\alpha k_\alpha x^\beta x^\beta} = k_\alpha x^\alpha - \frac{2}{l_{\alpha\alpha}}\frac{dl}{df}$$

et, compte tenu de $l_\gamma l_\gamma = 0$:

$$l_\alpha k_\alpha \frac{df}{dl} = \frac{\partial \varphi}{\partial l} = 1, \qquad \frac{df}{dl} l_\alpha k_\alpha \frac{d^2 f}{dl^2} = \frac{df}{dl}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial l^2} = \frac{d^2 f}{dl^2},$$

ce qui montre que le coefficient de $l_\alpha l_\beta$ dans l'expression (C) de $l_{\alpha\beta}$ se réduit alors à une fonction de l.

(*) Séance du 15 mai 1961.

[1] *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2300.

[2] Nous n'avons pas trouvé, en fait, de solution plus générale.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *La vitesse la plus probable et l'impulsion moyenne d'un ensemble maxwellien relativiste.* Note (*) de M. **Iván Abonyi**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La vitesse la plus probable, la moyenne de la valeur absolue et du carré de l'impulsion sont calculées pour une température arbitraire dans un ensemble relativiste libre. Ensuite nous donnons les formules asymptotiques pour les limites classique et ultra-relativiste.

1. Pour déterminer la vitesse la plus probable d'un ensemble relativiste libre, composé de particules identiques, nous introduisons la fonction de répartition des valeurs absolues des vitesses, $\Phi(u)$:

$$\Phi(u) = \iint f(\vec{u})\, u^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi, \tag{1}$$

où $u = |\vec{u}|$, θ et φ sont des coordonnées sphériques dans l'espace de $\vec{u}$, et $f(\vec{u})$ est la fonction de répartition stationnaire de l'ensemble ([1]) :

$$f(\vec{u}) = n(2\pi^2)^{-1} \frac{ia}{H_2^{(1)}(ia)} \exp\left\{ -a(1+\vec{u}^2)^{\frac{1}{2}} \right\}, \tag{2}$$

avec $a = m_0 c^2 (kT)^{-1}$, et $\vec{u} = (\vec{v}/c)\left[1 - (\vec{v}/c^2)\right]^{-1/2}$, où nous appliquons la notation usuelle.

Effectuant l'intégration, nous obtenons

$$\Phi(u) = A\gamma^5 v^2 \exp\{-a\gamma\},$$

avec la notation

$$\gamma = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}, \qquad A = \frac{2}{\pi} nia (H_2^{(1)}(ia))^{-1}.$$

La condition nécessaire pour le maximum de la probabilité s'écrit sous la forme

$$\frac{d\Phi}{dv} = \frac{1}{c}(1-\gamma^{-2})^{\frac{1}{2}} \gamma^3 \frac{d}{d\gamma}[(\gamma^5 - \gamma^3)\exp\{-a\gamma\}] = 0,$$

soit, après quelques réductions :

$$(1-\gamma^{-2})^{\frac{1}{2}} \gamma^5 [5\gamma^2 - 3 - a\gamma(\gamma^2 - 1)] = 0. \tag{3}$$

Les racines de l'équation (3), auxquelles nous pouvons donner une interprétation physique, sont les suivantes :

a. $\gamma = 1$, correspondant à la vitesse $v = 0$. Cette solution donne la valeur de la vitesse qui correspond à la probabilité minimale;

b. l'une des trois racines réelles de l'équation

$$5\gamma^2 - 3 - a\gamma(\gamma^2 - 1) = 0, \tag{4}$$

qui s'écrit sous la forme

$$(5)\qquad \gamma = \frac{5}{3}a^{-1} + \frac{2}{27}\left[1 + 25a^{-2} + \frac{625}{3}a^{-4} + \frac{15\,625}{27}a^{-6}\right]^{\frac{1}{6}} \times \cos\frac{1}{3}\operatorname{arctg}\left[\sqrt{27}\,a\frac{(1 + 13a^{-2} + 375a^{-4})^{\frac{1}{2}}}{18 - 125a^{-2}}\right].$$

En substituant (5) dans l'équation

$$(6)\qquad v = c(1 - \gamma^{-2})^{\frac{1}{2}},$$

nous obtenons la vitesse la plus probable selon la loi de répartition relativiste des vitesses. Ce résultat est valable pour n'importe quelle valeur possible du quotient $a = m_0c^2(kT)^{-1}$.

Il est bien connu qu'on obtient les formules de la statistique classique de Boltzmann comme limite des formules relativistes, en faisant tendre le paramètre a vers l'infini, c'est-à-dire, lorsque l'énergie thermique devient négligeable devant l'énergie au repos. En effectuant le passage à la limite en question, nous obtenons en effet $v = (2kTm_0^{-1})^{1/2}$, qui est la formule classique pour la vitesse la plus probable.

L'autre limite très intéressante est celle du cas ultrarelativiste. Quand l'énergie au repos devient dominante, c'est-à-dire, lorsque le paramètre a tend vers le zéro, les formules se réduisent à

$$(7)\qquad v = c\left(1 - \frac{m_0c^2}{5kT}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

La formule approximative (7) pour la vitesse la plus probable dans le cas ultrarelativiste a été établie par M. J. L. Synge, qui recherchait les solutions asymptotiques de l'équation (4) (²).

2. Pour calculer la moyenne $\overline{Q}$ d'une grandeur physique Q, qui ne dépend que de l'impulsion relativiste $\vec{p} = cm_0\vec{u}$, nous appliquons la méthode usuelle

$$(8)\qquad \overline{Q}\int f(\vec{p})\,d\vec{p} = \int Q(\vec{p})f(\vec{p})\,d\vec{p}.$$

Dans (8), $f(\vec{p})$ est la fonction de répartition (2) exprimée comme fonction de l'impulsion $\vec{p}$:

$$f(\vec{p}) = n(2\pi^2)^{-1}ia(H_2^{(1)}(ia))^{-1}\exp\left\{-a\left(1 + \left(\frac{\vec{p}}{m_0c}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}\right\}.$$

Calculons maintenant la moyenne de la valeur absolue de l'impulsion. On a

$$\overline{p}\int_0^{\infty}p^2\exp\left\{i\alpha\left(1 + \frac{p^2}{(m_0c)^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}dp = \int_0^{\infty}p^3\exp\left\{i\alpha\left(1 + \frac{p^2}{(m_0c)^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}dp,$$

avec $\alpha = ia = im_0 c^2 (kT)^{-1}$. Après l'évaluation des intégrales, nous obtenons

(9) $$\bar{p} = \frac{m_0 c}{-iH_2^{(1)}(ia)} \frac{4}{\pi} a^{-1}[1 + 3a^{-1} + 3a^{-2}] \exp(-a).$$

Quant à la moyenne de p^2, nous avons après un calcul similaire :

(10) $$\bar{p} = 3m_0 kT \frac{iH_2^{(1)}(ia)}{H_3^{(1)}(ia)}.$$

Les formules (9) et (10) sont valables pour toutes les valeurs possibles de $a = m_0 c^2 (kT)^{-1}$. Dans l'approximation classique (a tendant vers l'infini) nous introduisons les formules asymptotiques, valables pour les grands arguments, des fonctions de Hankel $H_2^{(1)}(ix)$ et $H_3^{(1)}(ix)$, et nous nous arrêtons aux termes quadratiques en x. Nous obtenons alors

(11) $$\bar{p} = (8kT\pi^{-1})^{\frac{1}{2}}\left[1 + \frac{9}{8}\left(\frac{kT}{m_0 c^2}\right) + \frac{9}{128}\left(\frac{kT}{m_0 c^2}\right)^2\right],$$

(12) $$\bar{p}^2 = 3m_0 kT\left[1 + \frac{5}{2}\left(\frac{kT}{m_0 c^2}\right) + \frac{15}{8}\left(\frac{kT}{m_0 c^2}\right)^2\right].$$

On sait d'autre part, qu'en approximation classique nous avons l'équipartition (asymptotique) de l'énergie cinétique; il s'ensuit que les formules (11) et (12) tendent asymptotiquement vers les expressions classiques $\bar{p} = [8kT(m_0\pi)^{-1}]^{1/2}$ et $\bar{p}^2 = 3kT m_0^{-1}$. Les termes dans les parenthèses de (11) et (12) peuvent passer pour des corrections relativistes.

Dans l'approximation ultrarelativiste (a tendant vers zéro) en faisant usage des formules asymptotiques, valables pour les faibles valeurs de l'argument des fonctions de Hankel, nous obtenons

$$\bar{p} = 3m_0 c\left[\left(\frac{kT}{m_0 c^2}\right) - \frac{1}{6}\left(\frac{m_0 c^2}{kT}\right)\right],$$

$$\bar{p}^2 = 12 m_0 c^2 \left(\frac{kT}{m_0 c^2}\right)^2.$$

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) I. Abonyi, *Z. Angew. Math. Phys.*, 11, 1960, p. 218.

(2) J. L. Synge, *The Relativistic Gas*, Amsterdam, 1957.

(*Institut de Physique théorique de l'Université R. Eötvös, Puskin-u.* 5-7, *Budapest*, VIII, *Hongrie*.)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Première énergie d'ionisation des éléments de la matière caractérisés par leurs électrons s et p des couches externes* (1 *à* 7). *Valeurs calculées à partir de l'expression déterminée* $E_i(s, p)$ *et courbes correspondantes.* Note (*) de Mlle **Rose Aynard**, présentée par M. Louis de Broglie.

J'ai donné dans ma Note précédente ([1]) une expression générale caractérisant les énergies de première ionisation des éléments de la matière en fonction des électrons croissants (s, p) des couches externes, sous la forme

$$E_i(s, p) = R_i\left(\frac{e^{-\frac{(s,p)}{aR_i}}}{a} + \zeta\right), \qquad \text{avec} \quad \zeta = B\,e^{-\frac{(s,p)^2}{b}}$$

et

$$R_i = \frac{me^4}{h^2} = 27\ \text{eV} = \text{Cte de première ionisation.}$$

Après avoir déterminé les paramètres (correspondant aux couches externes : électrons s des deux premières couches, électrons p des six couches suivantes) ([2]), je donne ici les valeurs numériques des énergies d'ionisation calculées d'après ces fonctions [$E_i(1s)$, $E_i(2s)$, $E_i(1p)$, ..., $E_i(6p)$ pour les s ou p croissants des couches externes (1 à 7) des numéros atomiques correspondants (tableau suivant et courbes figure 1).

TABLEAU I.

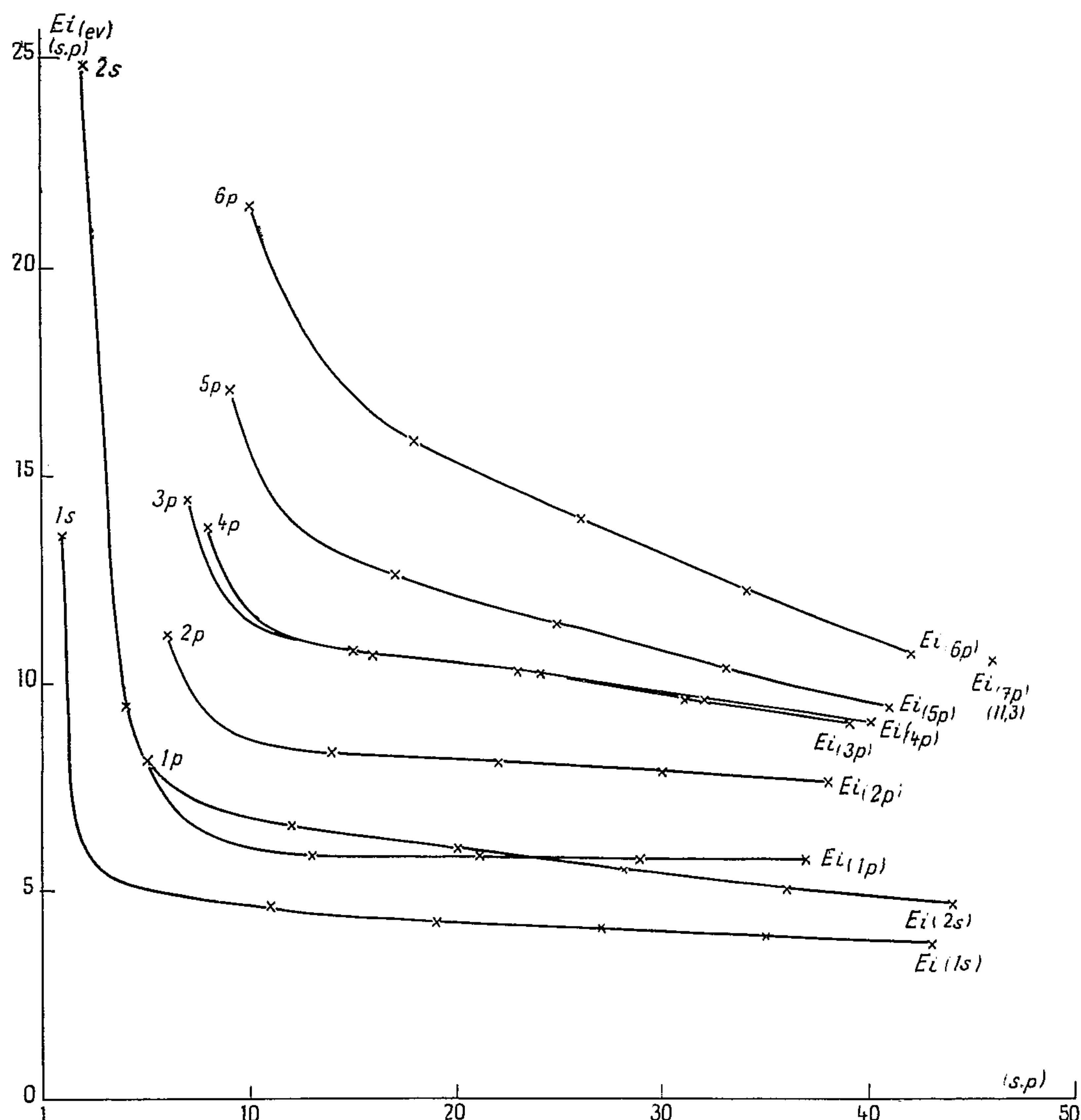
(E_i est donné en électrons-volts.)

Z.	1s.	E_i ex.	E_i cal.	E_i Slater.	Z.	2s.	E_i ex.	E_i cal.
1......	1	13,59	13,55	–	2.....	2	24,56	24,83
3......	3	5,40	5,43	5,71	4......	4	9,32	9,42
11......	11	5,14	4,56	7,24	12......	12	7,64	6,63
19......	19	4,34	4,32	4,77	20......	20	6,11	5,88
37......	27	4,17	4,10	4,07	38......	28	5,69	5,51
55......	35	3,89	3,88	3,69	56......	36	5,21	5,08
87......	43	3,85	3,66	–	88......	44	5,27	4,68

Z.	1p.	E_i ex.	E_i cal.	Z.	2p.	E_i ex.	E_i cal.	Z.	3p.	E_i ex.	E_i cal.
5...	5	8,28	8,19	6...	6	11,27	11,15	7...	7	14,55	14,42
13...	13	5,97	5,83	14...	14	8,15	8,35	15...	15	10,90	10,80
31...	21	5,97	5,83	32...	22	8,13	8,12	33...	23	10,50	10,30
49...	29	5,79	5,76	50...	30	7,30	7,84	51...	31	8,64	9,58
81...	37	6,12	5,69	82...	38	7,42	7,60	83...	39	8,80	9

Z.	4p.	E_i ex.	E_i cal.	Z.	5p.	E_i ex.	E_i cal.	Z,	6p.	E_i ex.	E_i cal.
8...	8	13,62	13,75	9...	9	17,43	17,08	10...	10	21,56	21,52
16...	16	10,36	10,65	17...	17	12,90	12,63	18...	18	15,76	15,83
34...	24	9,73	10,20	35...	25	11,76	11,40	36...	26	14,00	13,93
52...	32	8,96	9,60	53...	33	10,44	10,32	54...	34	12,13	12,18
84...	40	8,20	9,05	85...	41	9,66	9,36	86...	42	10,75	10,69

On remarque que les courbes $E_i(s)$ sont bien au-dessous des $E_i(p)$ qui s'étagent en raison des couches croissantes, ce qui montre clairement que la facilité d'extraction des électrons de l'atome varie en raison de l'ordre de ces couches, sauf pour quelques cas, entre autres pour les trois premiers électrons p provenant du début du remplissage des premières couches p.



D'une façon générale et comme il a été dit précédemment, les électrons de couches correspondantes sont moins faciles à extraire d'un petit volume atomique que d'un grand. Mais comme il peut y avoir contraction du volume par augmentation de l'affinité électronique lorsqu'il y a augmentation du nombre atomique, il y a alors diminution de la facilité d'extraire l'électron de l'atome dans ces conditions. Ce qui a lieu lorsque la couche se complète et se rapproche de l'équilibre. Néanmoins lorsque le nombre de couches augmente, le volume atomique augmente également, ce qui diminue alors la facilité d'extraction. Ce sont là les deux causes inverses

pour un même effet produit. Ce qui explique le fait que pour les couches externes d'électrons p correspondant aux numéros atomiques 7, 15, 33, 51 et 83 de la courbe $E_i(3p)$ et pour les numéros atomiques 8, 16, 34, 52 et 84 de la courbe $E_i(4p)$, ces deux courbes sont pratiquement confondues.

Pour les éléments plus légers (n°s 7 et 8), la courbe $E_i(3p)$ est normalement un peu au-dessous de la courbe $E_i(4p)$; pour les éléments intermédiaires (15, 33; 16, 34), $E_i(3p)$ est pratiquement confondue avec $E_i(4p)$ et pour les éléments à plus grand nombre de charges (51, 83; 52, 84), $E_i(3p)$ est un peu décalée au-dessus de $E_i(4p)$, ce qui est conforme à ma remarque précédente.

Comme on peut le constater également, les deux courbes $E_i(3p)$, $E_i(4p)$ sont également disposées par rapport aux courbes $E_i(1p)$, $E_i(2p)$ et aux courbes $E_i(5p)$, $E_i(6p)$.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3568.

(2) *Loc. cit.* (1).

MAGNÉTISME. — *Effet Hall dans quelques alliages dilués* Pd-Co-H. Note (*) de M. **Jean-Paul Burger**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Un appareil simple de mesure de l'effet Hall a été mis au point. L'effet Hall d'alliages Pd-Co-H paramagnétiques a été mesuré et un terme proportionnel à l'aimantation paramagnétique est clairement mis en évidence.

L'étude de l'effet Hall dans les substances ferromagnétiques a permis d'établir (1) que cet effet comportait deux termes : un premier terme appelé effet normal, proportionnel au champ d'induction appliqué B et un deuxième terme, appelé effet extraordinaire proportionnel à l'aimantation J de la substance :

$$V_H \frac{d}{I} = R_0 B + R_1 J = R_0 (B + \alpha J), \qquad (1)$$

V_H, tension de Hall; I, courant passant dans l'échantillon; d, épaisseur de l'échantillon; $B = (B_0 - J)$; B_0, champ d'induction extérieur.

Dans un modèle à une seule bande de conduction $R_0 = [-1/(Ne)n_e]$, où n_e est le nombre d'électrons libres par atome.

Des modèles plus compliqués ont été développés faisant intervenir deux bandes (2) de conduction, une première où la conduction se fait par électrons (bande s) et une deuxième où elle se fait par trous (bande d). Dans ce cas :

$$R_0 = -\frac{-1}{(Ne)}\left[\frac{1}{n_e}\left(\frac{\sigma_e}{\sigma}\right)^2 - \frac{1}{n_t}\left(\frac{\sigma_t}{\sigma}\right)^2\right], \qquad (2)$$

où n_e et n_t représentent le nombre d'électrons et de trous par atome contribuant à la conduction σ_e, σ_t et σ les conductions dans chaque bande et la conduction totale.

Allison et Pugh (3) ont tenté de vérifier l'existence d'un terme proportionnel à l'aimantation dans des alliages paramagnétiques Pd-Ag. Leur conclusion était qu'un tel terme devait exister pour pouvoir expliquer la variation de l'effet Hall avec la température.

Pour mettre ce terme en évidence nous avons entrepris l'étude d'alliages dilués Pd-Co (7, 4 et 2 % at. de Co) dont les points de Curie ferromagnétiques se trouvent respectivement à 248, 175 et < 80°K. Lorsqu'on hydrogène ces alliages au-delà de la saturation ils deviennent paramagnétiques (4) dans l'intervalle de température considéré (80-300°K) et suivent des lois de Curie-Weiss avec des θ paramagnétiques compris entre 25 et 80°K.

Le dispositif de mesures et le détail des expériences seront décrits dans une autre publication.

Résultats expérimentaux. — 1° *Pd et Pd-H.* — Sur la figure 1 sont représentées les variations de R en fonction de la température pour le Pd

pur et le Pd hydrogéné. Pour le Pd pur, les résultats confirment ceux de Frank [5]; le Pd étant paramagnétique on pourrait s'attendre à un effet proportionnel à l'aimantation, mais alors R devrait augmenter aux basses températures ce qui n'a lieu qu'à partir de 130°K environ. Pour l'alliage hydrogéné le sens de variation avec T est différent. L'hydrogène étant absorbé sous forme de protons, porteurs de charges positives, il est tentant d'appliquer un modèle à deux bandes, les protons jouant le rôle des trous de la bande *d*. Comme dans ce cas $n_e = n_t$, on aura

$$R_0 = \frac{-1}{(Ne)\,n_e}\,\frac{\sigma_e - \sigma_t}{\sigma_e + \sigma_t}$$

et l'on peut comprendre qualitativement le sens de variation de R_0 avec T. En effet aux basses températures σ_t tend vers zéro, les protons occupant alors des places rigides dans le réseau du Pd [6] alors que σ_e augmente. On voit alors que $R_0\,(T = 0) = 1/(Ne)n_e$. On trouve ainsi $n_e = 0{,}68$ électrons, valeur compatible avec les mesures magnétiques.

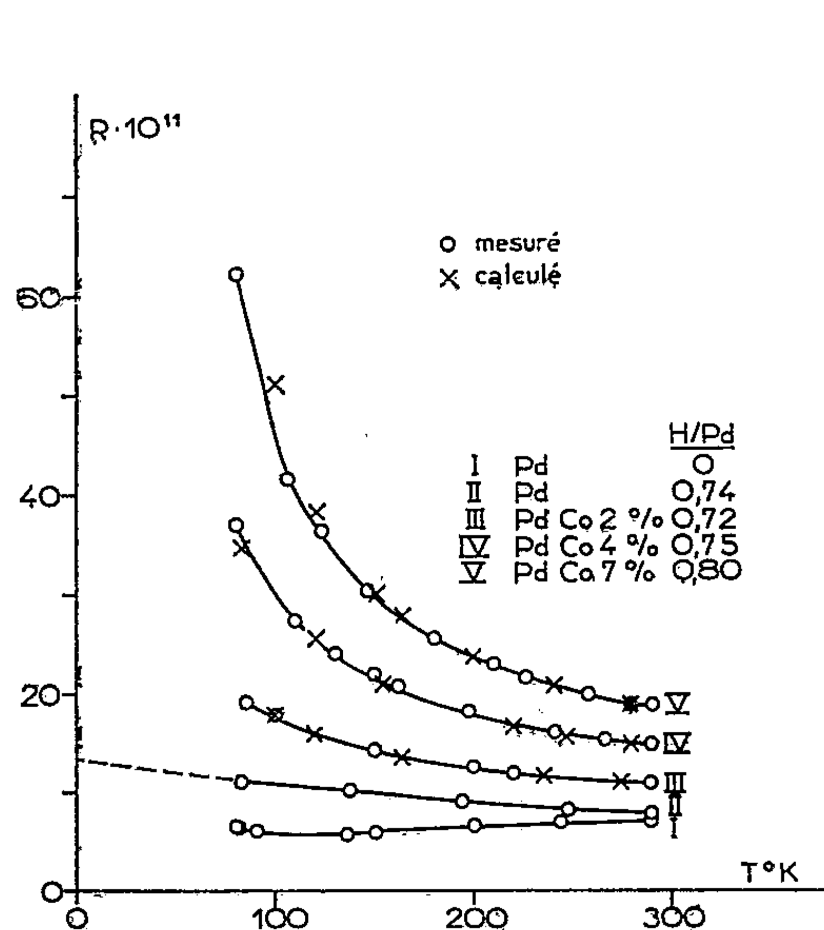


Fig. 1

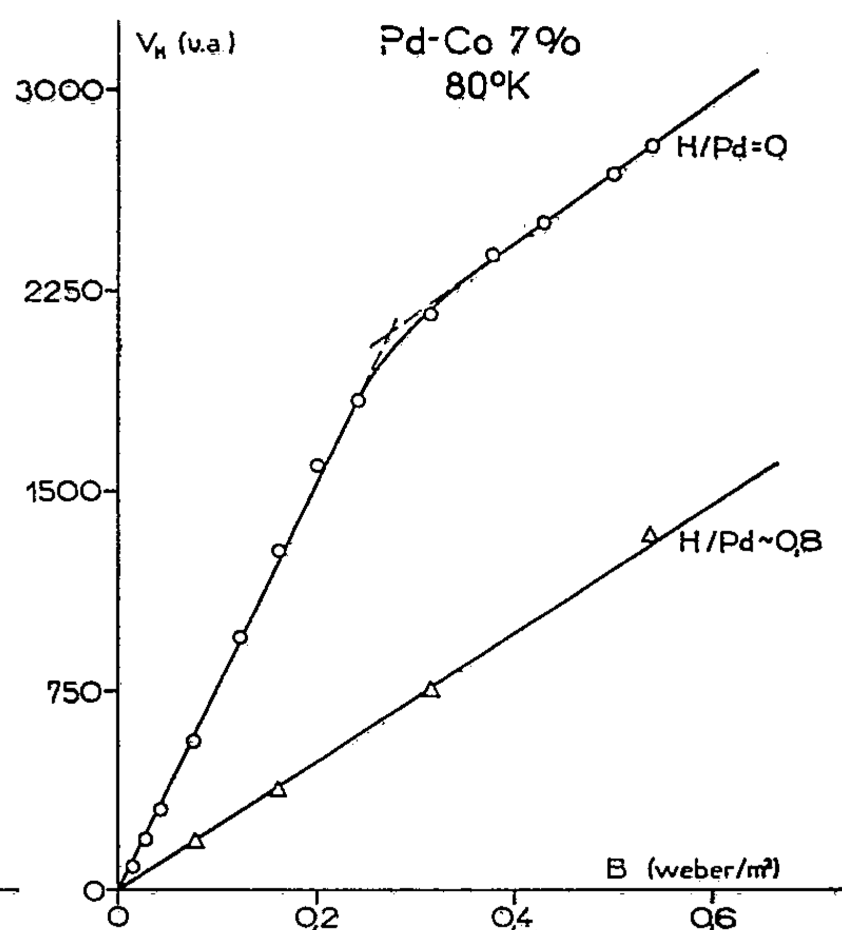


Fig. 2

2° *Alliages Pd-Co-H*. — La figure 2 représente la variation de la tension de Hall à 80°K en fonction du champ d'induction appliqué pour l'alliage Pd-Co 7 % à l'état pur et à l'état hydrogéné. Dans le premier cas on reconnaît l'allure caractéristique d'un ferromagnétique alors que dans le deuxième cas, l'alliage est paramagnétique. Ceci illustre bien la grande différence qu'il y a entre les deux états.

La figure 1 représente les variations de R avec la température pour les différents alliages Pd-Co hydrogénés au-delà de la saturation. L'allure des courbes laisse nettement apparaître l'existence d'un terme proportionnel à l'aimantation paramagnétique. Pour représenter les courbes expérimen-

tales nous avons essayé d'ajuster au mieux les coefficients R_0 et α, dont on admet qu'ils sont indépendants de la température, en utilisant des valeurs de susceptibilités mesurées sur des échantillons se trouvant dans le même état d'hydrogénation.

En effet, la formule (1) peut se mettre sous la forme

$$(3)\quad \frac{V_H d}{I} = RB_0, \qquad \text{où} \quad R = R_0\left(\frac{1+\alpha\chi}{1+\chi}\right) \sim R_0\left(1+\alpha\frac{C}{T-\theta}\right) \qquad \text{si} \quad \alpha \gg 1;$$

C, constante de Curie; θ, point de Curie paramagnétique. (La susceptibilité χ est exprimée en unités Giorgi.)

On obtient ainsi les résultats suivants :

Tableau I.

Co (%).	$R_0.10^{11}$.	α.
2	8,4	96
4	10,0	78
7	11,8	45

La validité de la formule (3) semble donc bien établie pour ces alliages. Le tableau I cependant ne peut donner qu'un ordre de grandeur pour R_0 et α. Il est, en effet, bien connu que pour les ferromagnétiques par exemple, α dépend fortement de la température dans la région en dessous du point de Curie. De même, R_0 dans un modèle à deux bandes peut dépendre de la température. C'est pourquoi nous nous proposons de poursuivre cette étude dans la région ferromagnétique, aussi bien pour les alliages hydrogénés, que non hydrogénés où il est plus facile de séparer les termes R_0 et R_1. Il sera alors nécessaire de mesurer dans des champs d'induction plus élevés que ceux actuellement disponibles (0,6 W/m^2).

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) E. M. Pugh, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 1503.
(2) Sondheimer et Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, A 190, 1947, p. 435.
(3) Allison et Pugh, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 103.
(4) J. P. Burger et J. Wucher, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2230.
(5) Franck, *Appl. Sc. Research*, B 6, 1957, p. 379.
(6) Burger, Poulis et Hass, *Résonance magnétique nucléaire des protons dans le palladium* (*Physica*, 27, 1961) (sous presse).

(*Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Quelques observations sur la formation de l'image en microscopie électronique.* Note (*) de Mme **Monique Fagot**, MM. **Jean Ferré** et **Charles Fert**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Les auteurs ont étudié, sur l'exemple d'un objet biologique périodique d'épaisseur courante : la conservation de la cohérence du faisceau transmis par l'objet (microscopie interférentielle); l'influence du rapport de l'ouverture numérique du condenseur à celle de l'objectif sur le contraste; l'évolution de l'image par défaut de mise au point, en éclairage cohérent.

Afin d'obtenir quelques données expérimentales sur le problème de la formation de l'image en optique électronique, nous avons utilisé un objet biologique périodique préparé dans les conditions habituelles, et d'épaisseur normale : il s'agit d'une coupe de myéline, fixée à l'acide osmique, le matériel d'inclusion étant l'araldite (1).

1. *Examen en microscopie électronique interférentielle.* — L'objet est observé en microscopie électronique interférentielle dans les conditions décrites par Fert et Faget (2) (tension accélératrice : 100 kV). La figure 1 montre l'une des images obtenues.

a. Les franges d'interférence sont visibles et contrastées, ce qui montre la *conservation de la cohérence d'une fraction importante du faisceau transmis par l'objet.* L'épaisseur de celui-ci correspond à des conditions courantes de préparation; elle est de l'ordre de 400 Å (3).

Ce résultat montre que la théorie de la formation de l'image rappelle celle qui a été développée en optique pour les objets non lumineux par eux-mêmes.

b. Sur la figure 1, la distance de deux membranes de myéline est voisine de 85 Å. Cette image montre que, avec le montage utilisé, *la limite de résolution en microscopie électronique interférentielle peut atteindre la même valeur qu'en microscopie électronique normale*, malgré la nécessité d'utiliser une fente *très fine* dans le condenseur (4). Cette méthode peut donner, sur la phase de l'onde transmise en chaque point de l'objet, des informations que ne contient pas l'image normale. Le cas d'objets périodiques, amorphes ou cristallins, est particulièrement intéressant à étudier.

c. Du fait de l'action du biprisme, il existe une zone où se superposent les images de deux régions voisines de l'objet : cette zone est celle où les franges sont visibles. Les écarts d'une frange à la frange rectiligne moyenne sont faibles dans le cas de la myéline, sans être nuls; ils traduisent des variations du retard de phase introduit par les différents points de l'objet; dans le cas des coupes de myéline examinées, ces variations restent inférieures à $\pi/4$ (5).

2. *Influence de l'ouverture du condenseur.* — L'importance du rapport $2\alpha_c/2\alpha_0$ de l'ouverture du faisceau éclairant un point de l'objet à

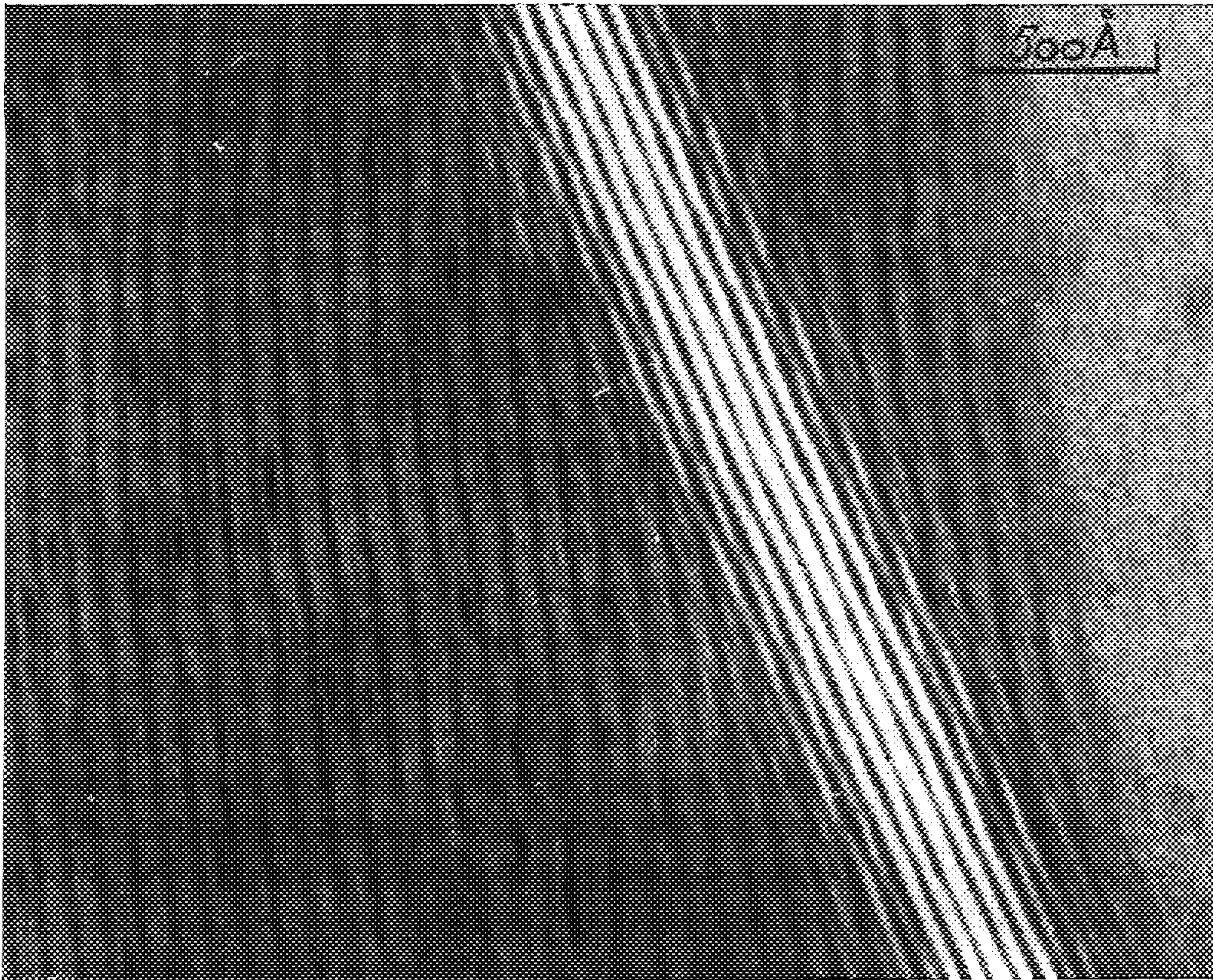


Fig. 1. — Microscopie électronique interférentielle.

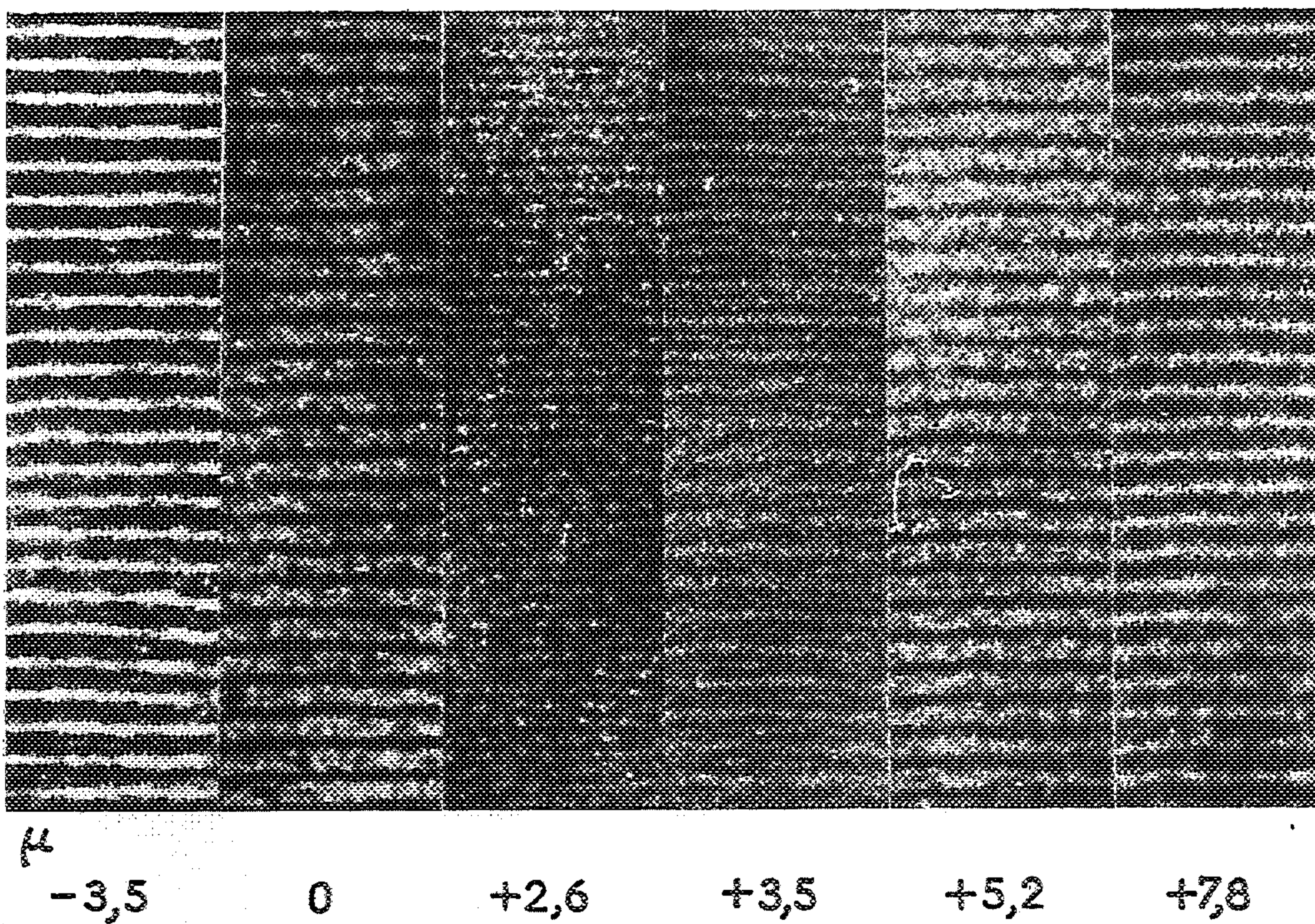


Fig. 2. — Défaut de mise au point
($2\alpha_c = 0{,}2.10^{-3}$; $2\alpha_0 = 10^{-2}$; le défaut de mise au point b est indiqué en microns; le signe + correspond à la surfocalisation).

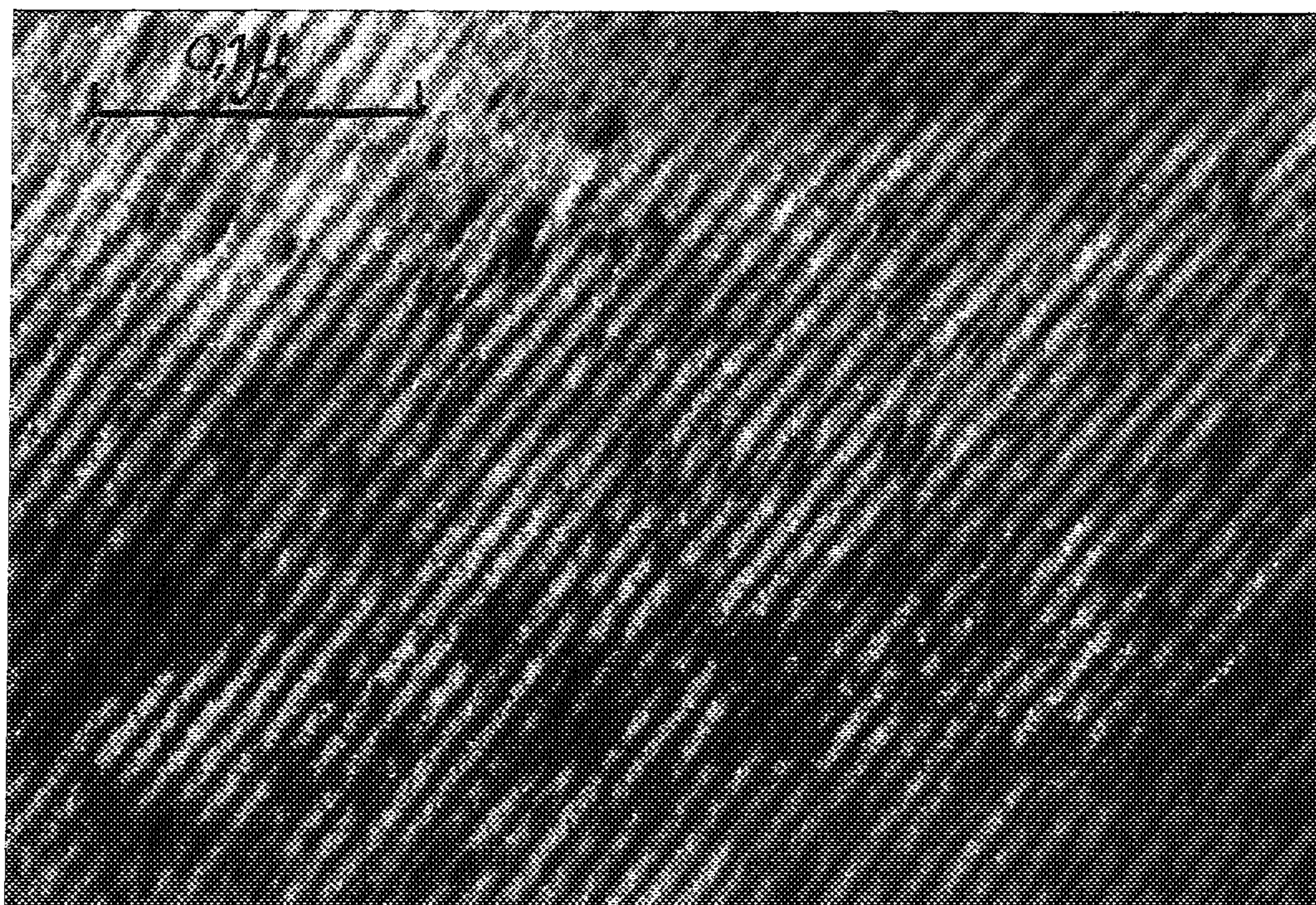


Fig. 3. — Éclairage incohérent : $2\alpha_c = 6.10^{-3}$; $2\alpha_0 = 10^{-2}$.

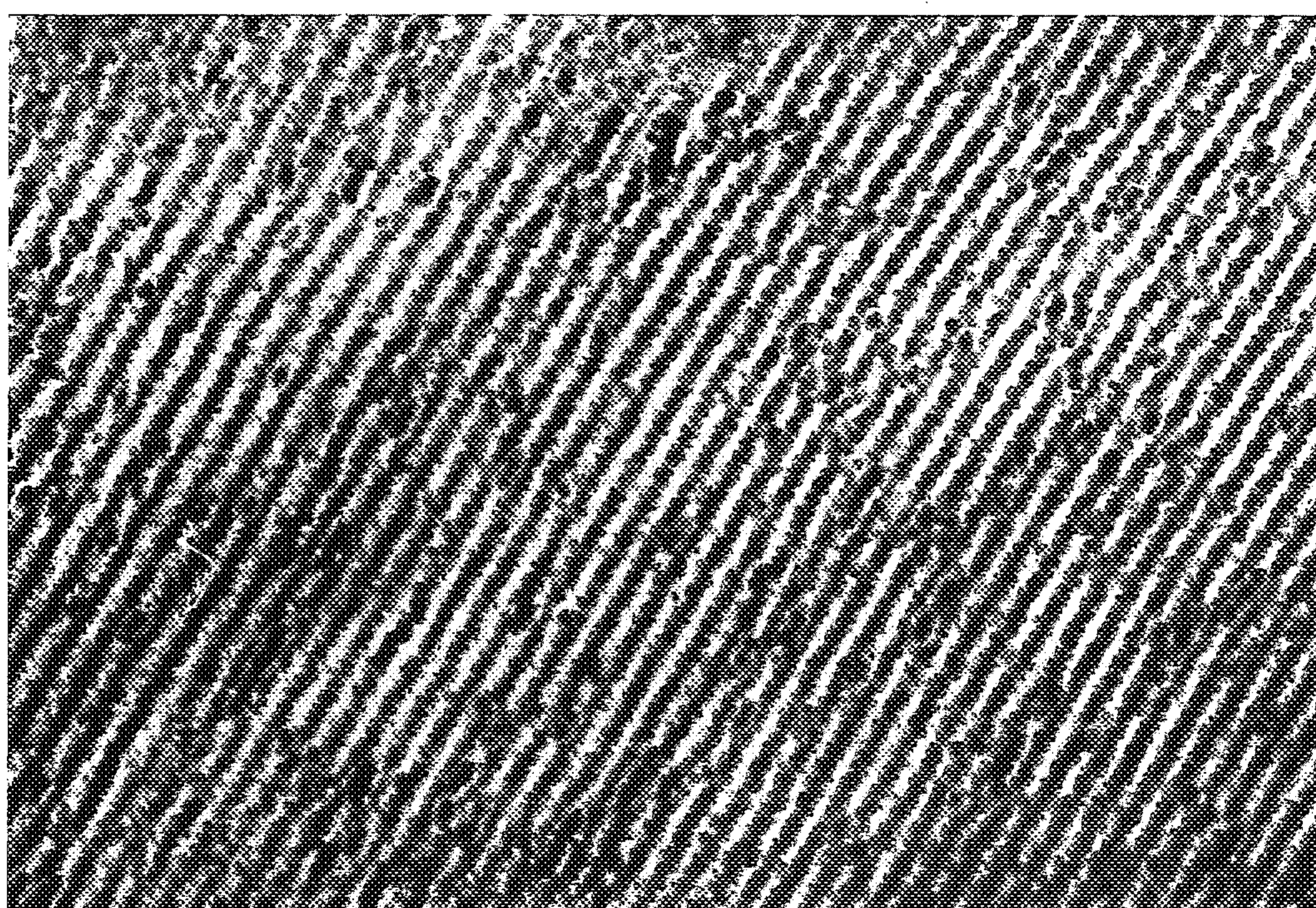


Fig. 4. — Éclairage cohérent : $2\alpha_c = 0,7.10^{-3}$; $2\alpha_0 = 10^{-2}$.

l'ouverture numérique de l'objectif est bien connue en microscopie optique [6].

Dans les premiers microscopes électroniques, $2\alpha_c/2\alpha_0$ était de l'ordre de l'unité (*éclairage incohérent*). Peu à peu, au cours des dernières années, la tendance s'est établie de travailler avec des valeurs beaucoup plus petites, de l'ordre de 0,1 à 0,2, et parfois plus faibles (*éclairage cohérent*). Faget, Fagot et Fert [7], [9] ont attiré l'attention sur quelques conséquences qui en résultent; certains auteurs ont proposé de revenir parfois à l'éclairage incohérent [8].

Pour illustrer l'importance de $2\alpha_c/2\alpha_0$, les figures 3 et 4 montrent le même objet pour deux cas extrêmes. La limite de résolution est du même ordre dans les deux cas; le contraste est meilleur en éclairage cohérent; par contre, les membranes de myéline, d'épaisseur régulière en éclairage incohérent (comme cela est confirmé aussi par la figure 1), paraissent plus épaisses et granuleuses en éclairage cohérent. Cette apparence, due aux conditions d'éclairage, doit être interprétée avec prudence.

3. *Influence d'un défaut de mise au point.* — Fagot et Fert [9] ont étudié les figures de diffraction résultant d'un défaut de mise au point, en éclairage cohérent, pour un objet périodique.

Nous rappelons que le diagramme de défocalisation peut être calculé, dans le cas d'un objet périodique, par l'intermédiaire de la transformée de Fourier de l'objet, c'est-à-dire de la figure de diffraction au foyer image de l'objectif. Si a est la période de l'objet, un défaut de mise au point b se traduit par un retard de phase supplémentaire $\varphi = (2\pi/\lambda)(b\lambda^2/2a^2)\,n^2$ du maximum d'ordre n par rapport au maximum central. En particulier, si b varie de $2a^2/\lambda$, φ varie de $p.2\pi$ (p, nombre entier) pour les différents maximums, et rien n'est changé à la figure de diffraction, donc à l'image observée [10].

La figure 2 montre quelques « images » défocalisées de myéline en éclairage cohérent [11]. On voit apparaître des pseudo-structures qui varient avec le défaut de mise au point.

En particulier, pour une valeur de b qui varie, suivant l'objet, de 2 à 4 μ, on observe l'apparence d'une fréquence spatiale double de la fréquence réelle. Ce résultat s'interprète aisément si l'on peut admettre que la figure de diffraction à l'infini se réduit au maximum central et aux maximums d'ordre 1. Dans ce cas, la fréquence double correspond à la défocalisation pour laquelle les maximums d'ordre 1 présentent une différence de phase de $\pi/2$ par rapport au maximum central. Suivant la différence de phase existant déjà à la mise au point, c'est-à-dire suivant la structure de l'objet et son épaisseur, cet effet sera observé pour une valeur différente de b.

Nous rapprocherons de ces phénomènes ceux qui ont été décrits pour certains objets cristallins [12]; leur interprétation doit vraisemblablement reposer sur des hypothèses voisines.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) M. Taxi et Mlle N. Carasso ont bien voulu nous fournir ces coupes.

(2) FERT et FAGET, *C. R. Congrès Intern. M. E.*, Berlin, 1958, p. 234 à 239. Pour les recherches présentées ici, l'appareil utilisé est un appareil commercial adapté.

(3) Pour mesurer cette épaisseur, on observe les franges lorsqu'elles franchissent le bord d'un trou présent dans l'objet au voisinage de la zone examinée. Le décrochement observé sur les franges permet le calcul de l'épaisseur électro-optique de l'objet. En admettant que le potentiel interne est voisin de celui mesuré sur le carbone, soit $\varphi_0 = 11$ V, on obtient l'épaisseur de l'objet dans les conditions de l'observation.

(4) Un autre montage, à lentilles électrostatiques, a été décrit par R. Buhl (*Z. Phys.*, 155, 1959, p. 395-442), mais dans cet appareil, le choix de la position du biprisme impose une focale élevée de l'objectif et une limite de résolution que Buhl évalue à 500 Å.

(5) Elles peuvent atteindre $\pi/2$ et davantage sur des objets cristallins; nous l'avons vérifié sur quelques lames de graphite clivé montrant des moirés à faible période.

(6) *Voir* par exemple A. MARÉCHAL et M. FRANÇON, *Diffraction, structure des images*, éd. *Revue d'Optique*, Paris, 1960.

(7) J. FAGET, M. FAGOT et CH. FERT, *C. R. Congrès Européen de M. E.*, Delft, 1960, p. 18 à 24.

(8) P. SELME, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1293. Quelques images ont été présentées aux Journées de la Société française de M. E. (Lyon, février 1961) par P. Lépine et O. Croissant.

(9) M. FAGOT et CH. FERT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 94; *Voir* aussi M. FAGOT, *Thèse spécialité*, Toulouse, 1960.

(10) Il s'agit ici d'un objet périodique de période a. Pour un objet à maille triangulaire, *voir* (9).

(11) H. GANSLER et TH. NEMETSCHEK avaient déjà présenté quelques résultats pour cet objet (*Z. Naturforsch.*, 136, 1958, p. 190-192).

(12) Y. KAMIYA, M. NONOYAMA et R. UYEDA, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1959, p. 1334-1346.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *De la formation et de la structure des verres d'oxydes simples.* Note (*) de M. **Vittorio Garino-Canina**, présentée par M. Jean Wyart.

On développe un certain nombre de considérations sur la genèse et la structure des verres d'oxydes simples, en partant de l'idée d'une grande solubilité des défauts cationiques de type Frenkel.

Les structures des oxydes formateurs de verres sont généralement très ouvertes, souvent caractérisées par des assemblages d'« unités » MeO_4 (SiO_2, GeO_2, P_2O_5, etc.) ou MeO_3 (B_2O_3) reliées entre elles par leurs sommets. Les cations, petits et fortement chargés, sont bien entourés par les oxygènes. La géométrie de ces structures est favorable aux défauts de déplacement du type Frenkel ([1]) : le champ électrique local aux sites interstitiels est, d'autre part, en faveur d'une assez bonne stabilité pour les cations déplacés. On peut donc admettre que l'énergie E_f nécessaire à la formation d'une paire cation interstitiel-lacune est faible pour ce type de structures. La stabilité des cations aux places interstitielles est assez bonne et les énergies de liaison sont très grandes dans ces oxydes, ce sont deux raisons qui nous font prévoir, à la fois une faible énergie de formation et une énergie élevée pour leur déplacement, donc une mobilité faible. Les lacunes cationiques doivent être considérées elles aussi comme étant peu mobiles : déplacer une lacune d'une place A à une place B voisine c'est simplement transférer un cation du centre B d'une unité structurale (par exemple : un tétraède) au centre vide A d'une unité voisine. Ces transferts doivent s'effectuer avec difficulté en raison de la compétition qui existe entre les centres des tétraèdes, qui sont les places les plus stables réservées aux cations, et les sites interstitiels qui sont métastables mais offrent néanmoins une assez bonne stabilité pour les cations déplacés. Nous pouvons donc prévoir que, aux températures élevées, les oxydes que nous considérons seront caractérisés par de grandes concentrations en défauts cationiques du type Frenkel, ces défauts ayant une très faible aptitude à se déplacer dans le réseau. Ces mêmes considérations nous conduisent à prévoir des temps de relaxation importants : en d'autres termes, l'établissement de l'équilibre à partir d'une situation locale « anormale » ou d'un changement de température sera obtenu en des temps longs. La possibilité d'obtention de grandes concentrations de défauts cationiques peu mobiles de type Frenkel peut être considérée comme la condition de base pour qu'un oxyde puisse subir la fusion pâteuse et vitrifier lors du refroidissement. D'autres conditions qui ont été établies peuvent être déduites des idées précédentes; elles concernent la charge élevée et les petites dimensions des cations, le type de liaison qui doit être partiellement homo-

polaire et la structure ouverte, mais toutes ces conditions ne peuvent sûrement pas être considérées comme indépendantes.

Nous devons voir maintenant comment on peut décrire à partir de ces idées la phase vitreuse métastable qu'on obtient lors du refroidissement d'un de ces oxydes ([2]). Considérons à titre d'exemple la silice et essayons de décrire sa phase vitreuse comme le résultat du figeage d'un « liquide » cristobalitique fortement désordonné à cause des nombreux cations déplacés. Autour de chaque défaut ponctuel, le réseau sera déformé : les tétraèdes contenant une lacune de silicium seront dilatés, alors que les volumes interstitiels qui contiennent un silicium seront contractés en raison des liaisons qui s'établiront entre cet ion Si et les oxygènes environnants. D'autre part, les interactions coulombiennes entre les domaines anormalement chargés ainsi obtenus produiront une déformation supplémentaire du « réseau » imparfait.

Pour calculer le nombre de défauts, on peut chercher à utiliser les valeurs expérimentales des chaleurs de dissolution du verre SiO_2 et de la cristobalite ([3]) dont la différence nous fournit l'excédent d'énergie ΔU de la forme vitreuse par rapport à la forme cristallisée. On doit alors faire une hypothèse concernant l'énergie E_f de formation des défauts : nous poserons $E_f = 1$ eV. Admettons que l'excédent mesuré ΔU d'énergie (10 cal/g) soit dû entièrement à l'énergie potentielle des siliciums déplacés, nous aurons si n est le nombre de paires : $\Delta U = n E_f$. Nous pourrons déterminer la valeur de la concentration des défauts dont, évidemment, seul l'ordre de grandeur est à retenir. Le calcul donne $n = 5.10^{20}$ par millilitre. On aurait donc une quantité relative de siliciums déplacés de l'ordre du pour-cent. La distance moyenne entre défauts serait en ces conditions de l'ordre de 10^{-7} cm. On peut admettre que la déformation produite radialement autour de chaque défaut contribue sérieusement à rendre la matière « amorphe ». La structure de notre verre peut donc être décrite comme un « réseau » fortement imparfait et déformé en raison du nombre élevé de siliciums ayant quitté leurs places normales. Nous aboutissons ainsi à une structure assez voisine de celle imaginée par Zachariasen et Warren ([4]), ([5]).

Nous pouvons, d'autre part, supposer que, pour de fortes concentrations en défauts, le passage d'une distribution à une autre, qui se produit sans cesse, peut avoir lieu non seulement par diffusion des défauts ponctuels dans le réseau, mais par de petites translations et de faibles rotations de domaines les uns par rapport aux autres ([2]). Ce phénomène peut se produire si les contraintes locales provoquées par les interactions coulombiennes entre défauts chargés sont de l'ordre du dixième de la valeur du module de rigidité ([6]), ([7]) ($\mu = 3.10^{11}$ dynes/cm^2 pour SiO_2). Essayons de calculer des ordres de grandeur en utilisant un modèle schématique : les forces d'interaction varient en raison inverse du carré de la distance r entre les défauts : $F = (Ze)^2/Kr^2$ ou Ze est la charge des défauts et K la constante diélectrique; on peut admettre que ces forces sont appliquées à des sur-

faces S qui deviennent de plus en plus petites au fur et à mesure que la distance r entre défauts diminue : nous poserons $S \simeq r^2$.

La contrainte locale sera $\sigma = F/S \simeq (Ze)^2/Kr^4$ et nous admettrons que la désorientation par glissements des domaines pourra se produire quand $\sigma \simeq u/30$. Si nous posons $Z = 4$ et $K = 4$ pour le cas de SiO_2, nous en déduisons une valeur de r de l'ordre de 10^{-7} cm. Une grande concentration de défauts très chargés et peu mobiles, peut rendre ce mécanisme probable. La structure de notre verre pourrait alors être décrite par un ensemble de domaines désorientés ayant des dimensions de l'ordre de 10^{-7} cm séparés par des régions assimilables à des défauts étendus du type « joint de grain ». Nous aboutissons ainsi à une structure « cristallitique » voisine de celle imaginée par Lebedev ([8]).

Suivant la nature de l'oxyde vitreux considéré, le désordre du type « random network » ou le désordre cristallitique peut prédominer. En tous cas, ils ne s'excluent pas l'un à l'autre et peuvent coexister.

B. Eckstein est arrivé, par une voie totalement indépendante, à des conclusions très voisines des nôtres ([9]).

(*) Séance du 5 juin 1961.

([1]) V. GARINO-CANINA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1807.
([2]) V. GARINO-CANINA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3293.
([3]) R. WIETZEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1921, p. 71.
([4]) W. H. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3041.
([5]) B. E. WARREN, *J. Appl. Phys.*, 8, 1937, p. 654; 15, 1942, p. 602.
([6]) A. H. COTTRELL, *Dislocation and Plastic Flow in Crystals*, Oxford Press, 1956.
([7]) J. FRIEDEL, *Les dislocations*, Gauthier-Villars, 1956.
([8]) A. H. LEBEDEV, *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.*, Sér. Phys., 4, 1940, p. 584.
([9]) B. ECKSTEIN, Communication personnelle (sous presse).

(*Centre de Recherches de Saint-Gobain*, 52, *boulevard de la Villette, Paris.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Résonance paramagnétique dans les halogénures alcalins dopés au nitrate.* Note de MM. **Dirk Schoemaker** et **Étienne Boesman**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons poursuivi l'étude de la résonance paramagnétique, à la température ambiante, d'halogénures alcalins (NaCl, KCl, KBr), obtenus à partir du sel fondu auquel une faible quantité du nitrate correspondant était ajoutée. Après irradiation aux rayons X nous avons trouvé dans l'ensemble des résonances indiquant la présence de six centres paramagnétiques. Ceux-ci ne se présentent toutefois pas tous dans chaque type de cristal. Tous sont caractérisés par un facteur g proche de 2, et leur étude est rendue malaisée par la superposition des lignes. Dans une Note antérieure [1] nous avons déjà proposé un modèle pour un de ces centres, caractérisé par $g = 2{,}0069$, $A = 13{,}7$ gauss. Nous basant sur des expériences avec des cristaux obtenus à partir de solutions dopées avec des ions NO_2^-, nous avons émis l'hypothèse que le centre paramagnétique était une molécule NO_2 dans un site négatif. Il semble qu'il y ait un rapport remarquable entre ce spectre isotrope et un second, qui est anisotrope. Ce dernier présente une symétrie orthorhombique.

Il n'apparaît que dans le KCl, aussi bien dans les cristaux obtenus à partir du sel fondu (dopé avec des nitrates ou avec des nitrites) que dans les cristaux obtenus à partir de solutions, contenant des ions NO_2^-. Les axes du tenseur g et du tenseur hyperfin, ainsi que les valeurs principales de ces tenseurs sont résumés dans le tableau I. Les valeurs entre parenthèses sont les valeurs trouvées par Jaccard [2], dans des cristaux soumis à un traitement différent; les autres sont celles que nous avons mesurées indépendamment. Dans les limites des erreurs expérimentales, on peut conclure qu'il s'agit du même spectre.

Tableau I.

Composantes de g et de A du spectre anisotrope dans le KCl.

	$z = 100$.	$x = 011$.	$y = 0\bar{1}1$.
g	$2{,}0037 \pm 0{,}0003$	$2{,}0071 \pm 0{,}0005$	$2{,}0094 \pm 0{,}0005$
	$(2{,}0038 \pm 0{,}0002)$	$(2{,}0070 \pm 0{,}0004)$	$(2{,}0097 \pm 0{,}0004)$
A (gauss)	$29{,}6 \pm 0{,}5$	$7{,}8 \pm 0{,}5$	$5{,}6 \pm 0{,}5$
	$(30{,}9 \pm 0{,}2)$	$(7{,}0 \pm 0{,}3)$	$(5{,}0 \pm 0{,}3)$

Nous pensons que le spectre isotrope n'est pas fondamentalement différent du spectre anisotrope, et qu'il est, en fait, dû à la résonance de la molécule entre des positions équivalentes [3], ou, peut-être, à un effet de rotation [4], [5].

En effet, la moyenne des valeurs principales du tenseur g dans le spectre anisotrope est 2,0068, ce qui est précisément la valeur caractérisant le spectre isotrope.

En outre, il faut que la moyenne des valeurs principales du tenseur hyperfin soit égale au terme de contact C de Fermi, puisque la trace du tenseur d'interaction dipolaire est nulle.

Or, ici on ne connaît que les valeurs absolues de A_x, A_y, A_z; tout ce qu'on peut écrire est que

$$C = \frac{1}{3}(\varepsilon_x|A_x| + |\varepsilon_y|A_y| + \varepsilon_z|A_z|), \quad (1)$$

où les ε sont égaux à ± 1.

Si l'on donne aux ε des valeurs ayant le même signe on trouve 14,3 gauss, ce qui est dans les limites des erreurs expérimentales la constante hyperfine du spectre isotrope.

Jaccard propose d'identifier le centre paramagnétique à une molécule de NO dans un site positif lié à un des voisins Cl^-. Cette hypothèse implique que le spectre isotrope serait dû à NO et non pas à NO_2 comme nous l'avons proposé (1). Nos expériences ne sont pourtant pas en contradiction avec l'hypothèse du NO si l'on accepte que l'ion NO_2^- se décompose à la suite de l'irradiation.

La valeur $|\psi(0)|^2 = 0{,}81.10^{24}$ cm^{-3} déduite de nos expériences s'accorde d'ailleurs bien avec la valeur $|\psi(0)|^2 = 0{,}85.10^{24}$ cm^{-3}, déterminée par Doumanis (6) pour le NO. D'autre part la formule (1) ne peut pas donner la valeur $|\psi(0)|^2 = 6{,}3.10^{24}$ cm^{-3} trouvée dans le cas du NO_2 (7).

Néanmoins, l'étude des spectres infrarouges des cristaux irradiés montre qu'une bande d'absorption apparaît à 1620 cm^{-1} ce qui est précisément la valeur de la vibration de valence antisymétrique de NO_2, tandis qu'il n'y a aucune indication de NO dont la bande d'absorption est située à 1876 cm^{-1}.

Le fait qu'à la température ambiante, nous observons à la fois le spectre isotrope et anisotrope, rend invraisemblable l'hypothèse selon laquelle les deux centres seraient dans des sites identiques. Si l'on accepte que la largeur des raies est principalement déterminée par l'interaction dipolaire avec les noyaux des ions adjacents et leurs voisins immédiats, la largeur des raies du spectre isotrope suggère l'hypothèse que la molécule se trouve dans un site négatif.

Par contre le centre anisotrope proposé par Jaccard se trouverait dans un site positif.

(1) D. Schœmaker et E. Bœsman, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2099.
(2) C. Jaccard, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 5, 1960, p. 418.
(3) J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, 1961, p. 345.
(4) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 709.
(5) S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1378.
(6) G. C. Doumanis, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 976.
(7) G. R. Bird, J. C. Baird et R. B. Williams, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 738.

(*Laboratorium voor Kristallografie en Studie van Vaste Stoffen, Rozier, 6, Gent.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Décroissance d'un état métastable du protactinium* 233. Note (*) de MM. **Adrien Marchal** et **Pierre Yvon**, présentée par M. Francis Perrin.

On a vérifié que cette décroissance provient du niveau d'énergie 87 keV. Sa mesure a été refaite avec un convertisseur temps-amplitude. La valeur trouvée de $36{,}0 \pm 0{,}5 . 10^{-9}$ s est en accord avec les résultats précédents.

La décroissance α du ^{237}Np et les niveaux du ^{233}Pa ont été étudiées notamment par D. Engelhermer et L. B. Magnasson (1), (2) : la période de décroissance d'un état métastable du ^{233}Pa a été trouvée égale à $36{,}9 \pm 0{,}4 . 10^{-9}$. Le dispositif utilisé ne permettait pas de discriminer les énergies de γ par la sélection des hauteurs d'impulsions obtenues dans le détecteur.

— L'attribution du niveau 87 keV à l'état métastable résulte de considérations indirectes.

— Il a paru intéressant d'en effectuer la vérification en étudiant l'émission des γ passant par le niveau 87 keV.

Principe de la mesure. — Le dépôt de ^{237}Np est disposé entre deux détecteurs à scintillations. L'un détecte les α, l'autre les γ. On peut ainsi comparer les instants d'émissions des particules en corrélation.

— Le scintillateur α est un plastique d'une épaisseur de 1 mm.

— Le scintillateur γ est un cristal de NaI : permettant de choisir les γ d'après leur énergie et d'avoir un nombre de coïncidences fortuites minimales.

— La mesure de temps est faite par un convertisseur temps-amplitude. Cela permet une expérimentation plus aisée et plus automatique qu'un circuit à coïncidence rapide, mais enregistre plus de phénomènes fortuits.

— Le convertisseur ne pouvant être déclenché plus de 600 fois/s, il a été nécessaire d'utiliser pour ce déclenchement le phénomène le moins fréquent, c'est-à-dire la détection des γ, donc de mesurer le temps entre l'émission du γ et l'émission du α retardée artificiellement de 0,350 μs.

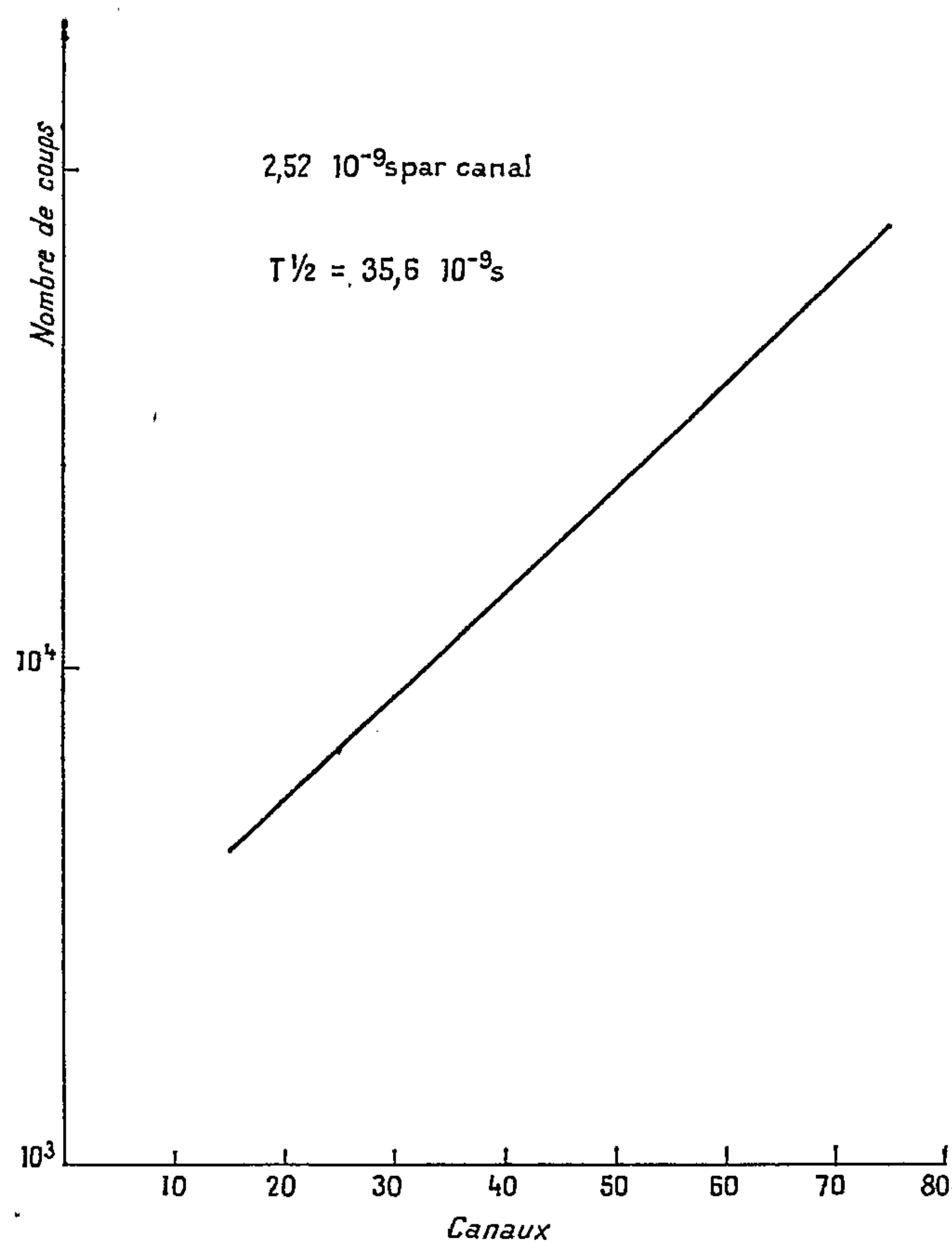
— Des circuits supplémentaires classiques partant de chaque photomultiplicateur permettraient de discriminer, d'une part le pic photoélectrique centré sur 87 keV, d'autre part les α par rapport au bruit de fond.

Résultats. — L'examen de l'instant d'émission des γ choisis dans divers bandes d'énergies a permis de vérifier qu'au-dessus de 100 keV il n'existe que des γ instantanés.

L'intervention de la résolution devient négligeable après un temps sensiblement égal à deux périodes.

La courbe de la figure représente non pas la probabilité pour qu'un γ soit émis dans l'intervalle de temps défini par un canal du sélecteur, mais

la probabilité calculée à partir des résultats expérimentaux pour qu'une particule soit émise à un instant postérieur à t (l'intégration qui permet de passer de l'une à l'autre définition réduit les écarts statistiques relatifs dans un rapport de 3 ou 4).



La valeur de la période de décroissance du niveau 87 keV du ^{233}Pa résultant de trois mesures est

$$36{,}0 \pm 0{,}5 \,.\, 10^{-9}\,\text{s}.$$

(*) Séance du 17 avril 1961.

(¹) D. ENGELHERMER et L. B. MAGNASSON, *Phys. Rev.*, 94, nº 5, (1954).

(²) D. ENGELHERMER et L. B. MAGNASSON, *Phys. Rev.*, 100, nº 4, (1955).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Réactions d'émission d'hélium 3 provoquées par des particules α de 43 MeV sur des isotopes de fer, de nickel et de cuivre.* Note (*) de MM. **Jean Saudinos**, **René Beurtey**, **Philippe Catillon**, **Robert Chaminade**, Mlle **Monique Crut**, Mme **Henriette Faraggi**, MM. **André Papineau** et **Jacques Thirion**, présentée par M. Francis Perrin.

Un certain nombre de réactions $^{A}X(\alpha, {}^{3}He)^{A+1}X$ ont été étudiées. On constate l'excitation de certains niveaux ou groupes de niveaux dans les noyaux résiduels. Les distributions angulaires des ^{3}He dans le cas de $^{56}Fe(\alpha, {}^{3}He)^{57}Fe$ sont fortement dirigées vers l'avant.

Au cours d'une étude des diffusions inélastiques (α, α′) sur le nickel, nous avions constaté l'émission des groupes de ^{3}He d'énergies bien définies, identifiés par analyse magnétique (1). Utilisant ce dernier dispositif (2) nous avons recherché les niveaux préférentiellement excités dans les réactions (α, ^{3}He) provoquées par les particules α de 43 MeV du cyclotron de Saclay sur les noyaux suivants : ^{56}Fe, ^{57}Fe, ^{58}Ni, ^{60}Ni, ^{64}Ni, ^{63}Cu, ^{65}Cu. Des spectres typiques sont présentés sur la figure 1.

Les noyaux cibles pairs en neutrons pour lesquels le nombre de neutrons est inférieur ou égal à 32 (^{56}Fe, ^{58}Ni, ^{60}Ni) ont des comportements très voisins : les énergies des groupes observés correspondent respectivement à l'état fondamental du résiduel, à un groupe de niveaux vers 2 MeV d'excitation et à un groupe moins fortement excité vers 3 MeV. Au contraire, ceux pour lesquels $N > 32$ (^{64}Ni, ^{63}Cu, ^{65}Cu) présentent un groupe faible correspondant au fondamental du résiduel et un groupe fortement excité vers 1 MeV. Pour le ^{57}Fe (impair en neutrons), les niveaux mis en évidence dans le résiduel correspondent sensiblement à ceux observés dans la réaction ^{57}Fe (*d*, *p*) ^{58}Fe (3). La figure 2 résume l'ensemble des groupes observés.

Dans le cas de ^{56}Fe (α, ^{3}He) ^{57}Fe les distributions angulaires des trois groupes ont été étudiées entre 0 et 38° c. m. (*fig.* 3).

On constate essentiellement une forte prédominance vers l'avant et l'absence de maximums secondaires. Ces particularités jointes au fait que les réactions (α, ^{3}He) ont un Q très fortement négatif (de l'ordre de 13 MeV) ne permettent pas d'ajuster de façon satisfaisante des courbes théoriques de la forme générale $|j_l(qR)|^2$ aux points expérimentaux, à moins d'adopter des valeurs inacceptables pour les rayons d'interaction. Il semble que les réactions ^{64}Zn (α, ^{3}He) ^{65}Zn présentent un comportement analogue (4) tandis que les distributions angulaires des réactions (α, *t*), elles, présentent des oscillations appréciables (5). Une formulation moins grossière des phénomènes d'interaction directe sera sans doute nécessaire pour rendre compte des distributions angulaires observées.

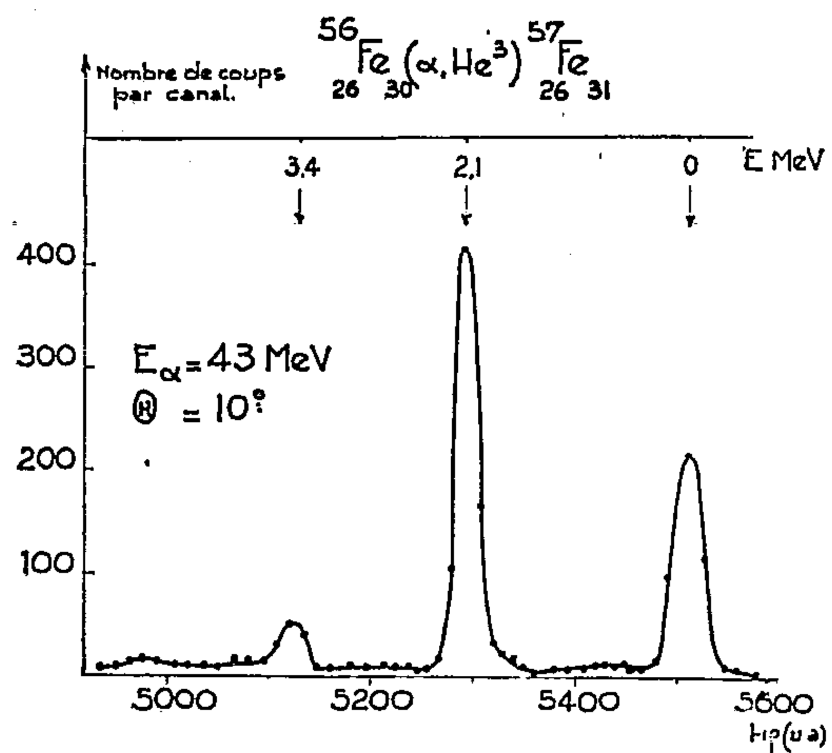


Fig. 1 *a*.

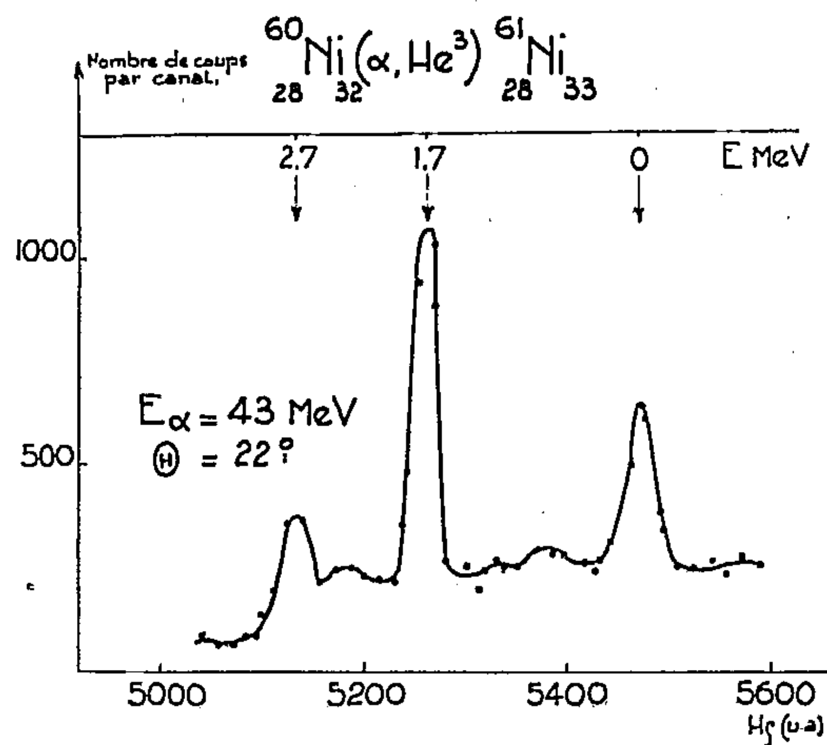


Fig. 1 *b*.

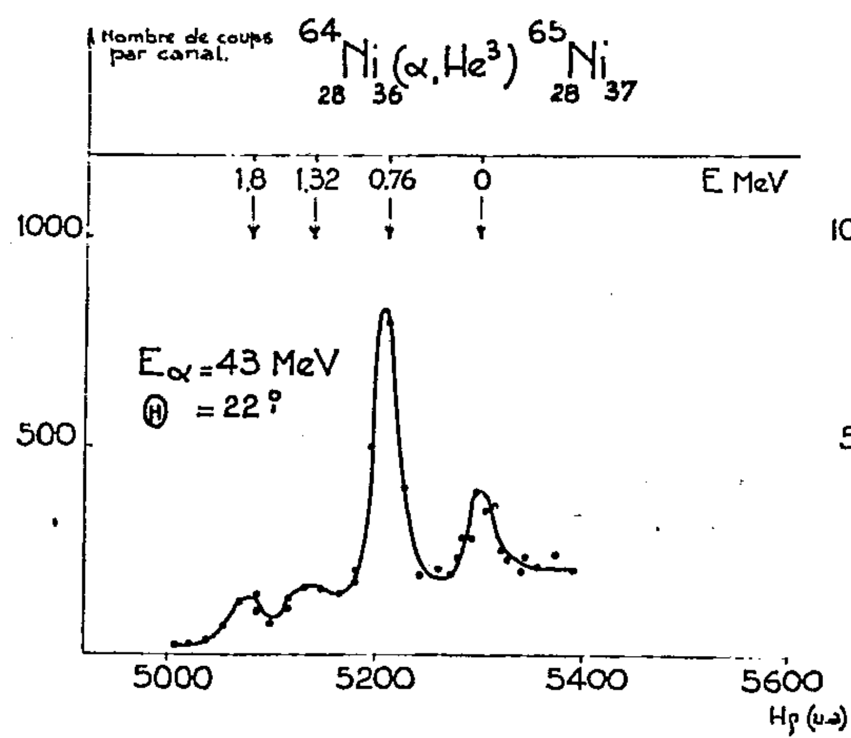


Fig. 1 *c*.

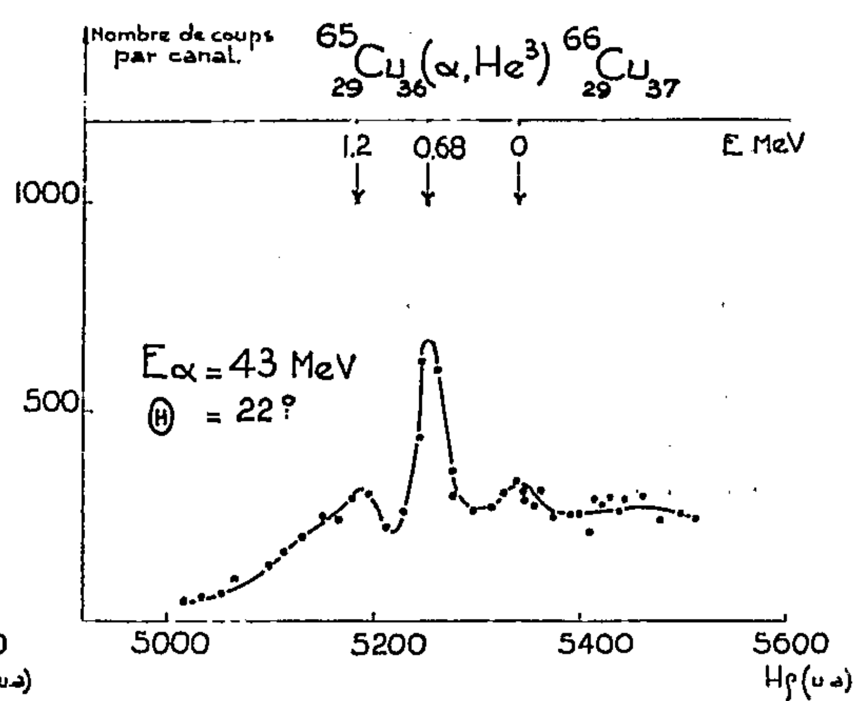


Fig. 1 *d*.

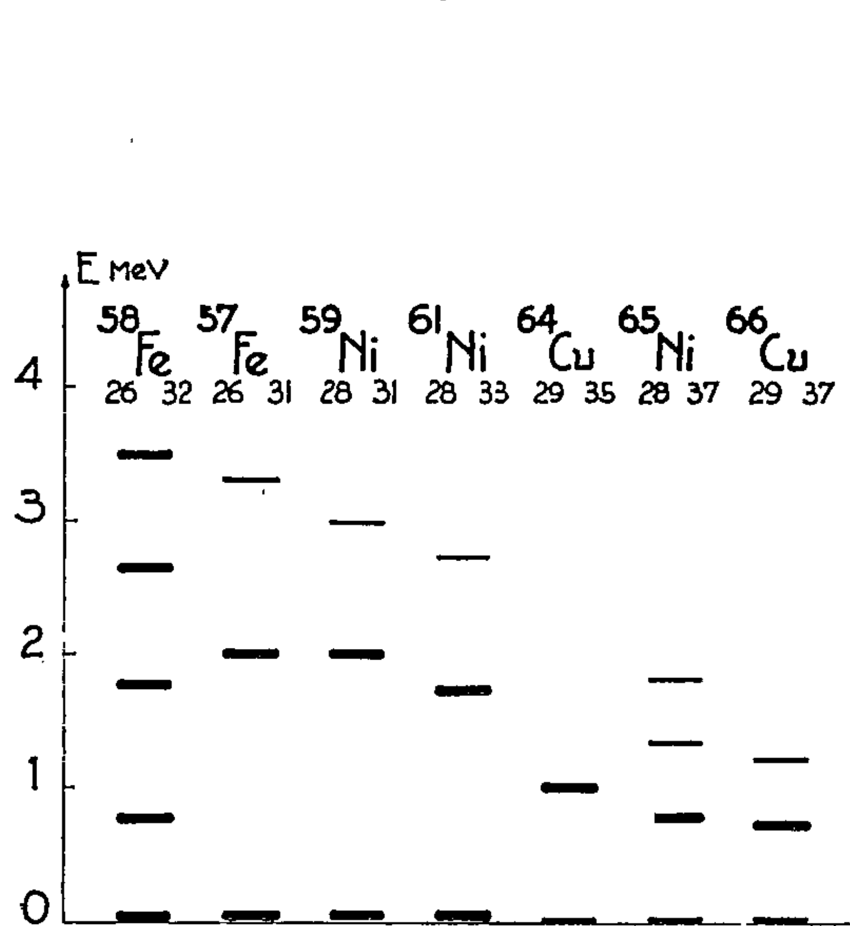


Fig. 2.

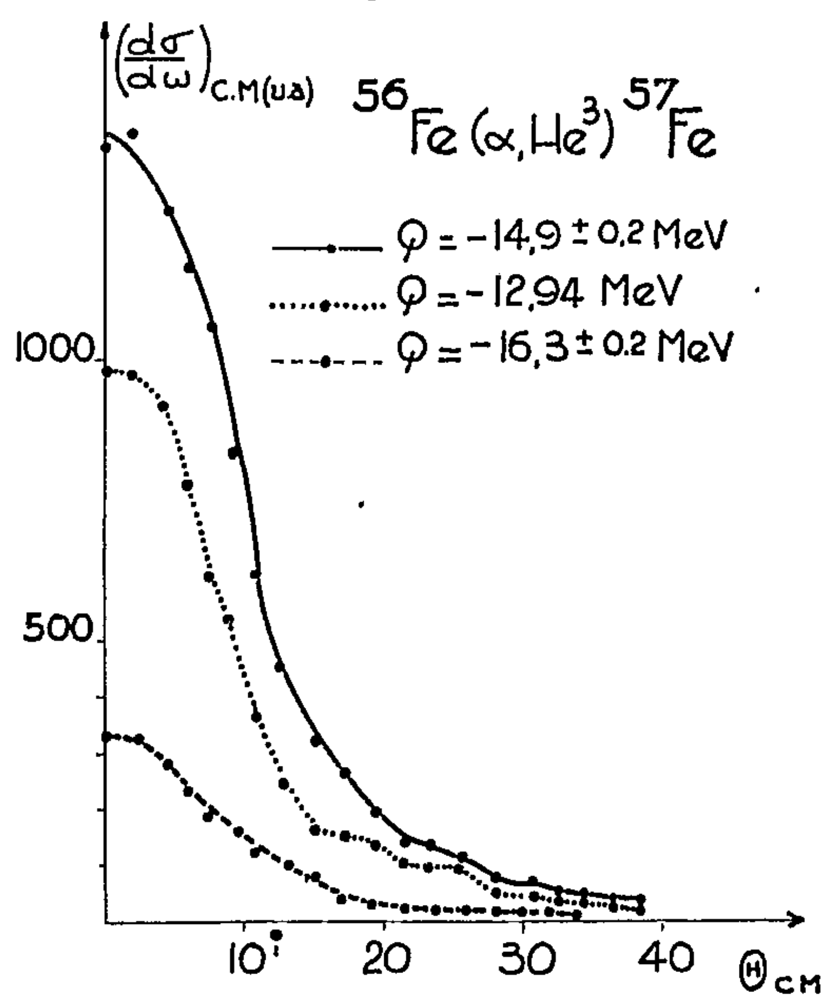


Fig. 3.

Il devrait exister une certaine analogie entre les groupes observés par (α, ^{3}He) et ceux observés par (d, p) dans les mêmes domaines d'énergie et avec les mêmes conditions de résolution (« Gross structure »). Si l'on admet les interprétations de Schiffer et al. pour les réactions (d, p) (6), les groupes observés pour $N \leqq 32$ correspondraient respectivement à la capture d'un neutron dans l'état $p^{3/2}$ au voisinage du fondamental et dans l'état $p^{1/2}$ vers 2 MeV, l'état $g^{9/2}$ vers 1,5 MeV n'étant que peu ou pas excité ici. Par contre, pour $N > 32$ la capture dans l'état $p^{1/2}$ (fondamental) est faiblement observée, tandis que l'état admis par Schiffer et al. comme $g^{9/2}$, vers 1 MeV, se trouve fortement excité par (α, ^{3}He). Le changement brusque d'allure des spectres au-delà de $N = 32$ s'explique par le remplissage des niveaux $(p^{3/2})^4$. Il resterait à expliquer pourquoi la capture d'un neutron dans l'état $p^{1/2}$ est beaucoup moins probable pour $N > 32$ que pour $N \leqq 32$ alors que la capture en $g^{9/2}$, peu probable pour $N \leqq 32$ devient importante pour $N > 32$.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) R. Beurtey, P. Catillon, R. Chaminade, M. Crut, H. Faraggi, A. Papineau, J. Saudinos et J. Thirion, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 399.
(2) R. Chaminade, M. Cros, A. Papineau et J. Saudinos, *Nucl. Inst.* (sous presse).
(3) C. E. Mac Farland et al., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 3, 1955, p. TA 6.
(4) T. H. Braid et al., *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 6, 1961, p. 272, NA 3.
(5) J. L. Yntema, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 1960, p. 297.
(6) J. P. Schiffer et al., *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 427.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conductibilité du proton en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Georges Perrault**, présentée par M. Louis de Broglie.

On introduit une énergie d'activation propre à chaque ion et l'on déduit les variations de la conductibilité avec la température. En appliquant les résultats à l'eau pure, on est amené à supposer que le proton participe à la conductibilité sous forme nucléaire.

En considérant la conductibilité ionique dans les liquides dans le cadre de l'hydrodynamique et en appliquant à une particule chargée, circulant sous l'action d'un champ électrique alternatif, l'équation générale de la dynamique, la conductibilité d'une assemblée de particules identiques est

$$\lambda = \frac{e^2 Z^2}{6\pi\eta r} C^* E_r g\left(\frac{3\eta r}{m\nu}\right).$$

La fonction g est au plus égale à l'unité et ses variations ne doivent être considérées que pour les très hautes fréquences (10^{10} Hz). E_r provient de l'interaction entre la particule et les charges qui se trouvent au voisinage et peut être calculé dans certains cas grâce à la théorie de Debye-Hückel [1], [2]. C^* est la concentration en particules participant effectivement à la conductibilité et est relié à la concentration réelle par

$$C^* = C e^{-\frac{E}{kT}},$$

E est une énergie d'activation, prélevée sur l'énergie électrique emmagasinée par le diélectrique, nécessaire pour amener la particule à un état énergétique tel qu'elle puisse participer à la conduction. Pour une assemblée de particules chargées de différents types i nous aurons

$$(1) \qquad \lambda = \sum_i \lambda_i = \frac{e^2}{6\pi\eta} \sum_i \frac{Z_i^2 C_i e^{-\frac{E_i}{kT}} (E_r)_i \, g\left(\frac{3\eta r_i}{m_i \nu}\right)}{r_i}.$$

Nous avons déjà introduit [1] une conductibilité « moyenne » par couple de charges ne faisant jouer à aucun des constituants le rôle particulier du solvant

$$f = \frac{\lambda}{C_+}, \qquad \text{avec} \quad C_+ = \frac{1}{2} \sum_i C_i.$$

Entre cette conductibilité moyenne et la conductibilité équivalente, nous avons, pour un seul électrolyte en solution et des ions provenant uniquement de la dissociation de celle-ci :

$$\Lambda = 10^3 \alpha f$$

(α est le degré de dissociation de l'électrolyte). Nous aurons alors l'expression de la conductibilité moyenne limite :

$$f_0 = \frac{e^2 Z^2}{6\pi\eta r} e^{-\frac{E}{kT}}.$$

La relation (1) permet le calcul de la variation de la conductibilité avec la température et nous obtenons pour l'énergie d'activation de conductibilité [3] :

$$E_\lambda = k\frac{d \operatorname{Log}\lambda}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = k\frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \operatorname{Log} \frac{\sum_i Z_i^2 C_i e^{-\frac{E_i}{kT}} (E_r)_i g_i}{\eta}.$$

Dans les cas où la théorie de Debye-Hückel s'applique [2] et pour des fréquences acoustiques (afin de ne pas faire intervenir l'effet Sack) nous aurons $C_i = C_+$. D'autre part, on vérifie que le terme

$$\frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \operatorname{Log}(E_r)_i$$

est négligeable devant les autres termes. Si k_d est la constante de dissociation de l'électrolyte, nous avons

$$\log k_d = -\frac{\Delta G}{kT}.$$

Comme la viscosité s'écrit [8] :

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_\eta}{kT}},$$

nous obtiendrons

$$E_\lambda = \frac{1}{2}\Delta G - E_\eta + \sum_i \frac{f_i E_i}{\sum_i f_i}. \tag{2}$$

Si nous considérons le cas de l'eau pure, les conductibilités équivalentes limites des ions OH^- et H^+ à 25°C donnent les rayons de Stokes :

$$r_{H^+} = 0{,}38 \text{ Å}, \qquad r_{OH^-} + 0{,}66 \text{ Å}.$$

Pour l'ion hydroxyle r_{OH^-} est voisin de la valeur attendue par des considérations géométriques. Par contre, r_{H^+} ne peut être relié au schéma géométrique du proton solvaté par 4 mol d'eau [4]. On est donc amené à considérer que seul le proton possède une énergie d'activation appréciable. Dans ces conditions l'expression (2) devient

$$E_\lambda = \frac{1}{2}\Delta G - E_\eta + \frac{f_{OH^+} E_{H^+}}{f} \tag{3}$$

Connaissant les propriétés physiques de l'eau pure : conductibilité, viscosité, produit ionique, conductibilité équivalente limite (5), (6), (7), on peut déterminer les grandeurs intervenant dans la relation (3) et nous obtenons

$$E_{H^+} = 0{,}260 \text{ eV}, \qquad r_{H^+} = 1{,}55 . 10^{-5} \text{ Å}.$$

Le rayon r_{H^+} a une valeur proche de celle donnée habituellement pour le rayon du noyau de l'atome d'hydrogène. On peut donc supposer que le proton participe à la conductibilité sous une forme nucléaire. L'énergie d'activation pouvant alors être considérée comme l'énergie de désolvatation du proton.

(*) Séance du 5 juin 1961.

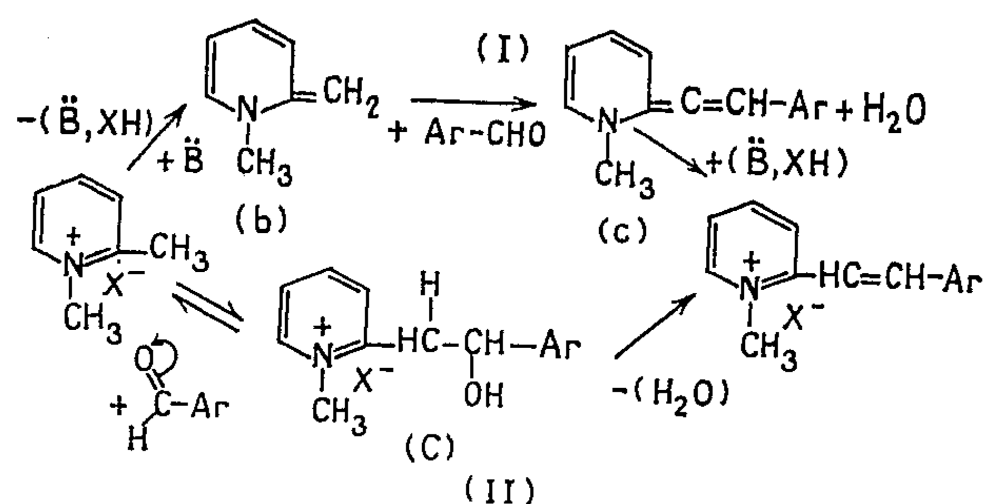
(1) J. O'M. Bockris, *Modern aspect of electrochemistry*, n° 2, Londres, 1959.
(2) R. M. Fuoss et F. Accascina, *Electrolytic conductance*, New-York, 1959.
(3) I. Frenkel, *Kinetic theory of liquids*, Oxford, 1946.
(4) G. Perrault et J. Brenet, *Electrochemica Acta* (sous presse).
(5) F. Kohlrausch et Ad. Heydweiller, *Z. Phys. Chem.*, 14, 1894, p. 317.
(6) R. H. Robinson et R. M. Stokes, *Electrolytes solutions*, Londres, 1955.
(7) E. C. Bingham, G. F. White, Ad. Thomas et J. L. Cadwell, *Z. Phys. Chem.*, 83, 1913, p. 647.
(8) I. Frenkel, *Z. Physik*, 35, 1926, p. 352.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Réactivités comparées des sels quaternaires hétérocycliques α ou γ méthylés par l'étude cinétique de la formation de colorants styryliques.* Note (*) de MM. **Pierre Mastagli** [1], **Henri Larivé** [2] et **Pierre Étevenon** [1], présentée par M. Paul Pascal.

La condensation du paradiméthylaminobenzaldéhyde avec les sels quaternaires de différents hétérocycles à groupe méthyle réactif conduisant aux dérivés styryliques, est une réaction du second ordre. La mesure des constantes de vitesse a permis de comparer la réactivité des groupes méthyle, qui est fonction de la réactivité de l'hétérocycle et de celle de l'anion.

La condensation des aldéhydes avec les sels quaternaires des bases hétérocycliques est connue depuis longtemps [3]. Deux théories furent proposées. L'une par Mills et Raper [4], qui faisait intervenir selon le mécanisme (I) des « bases méthylènes » (*b*) et des formes alléniques (*c*), en opérant en présence de pipéridine (B̈). Par la suite cette hypothèse fut critiquée [3] et sera prochainement réfutée dans une publication ultérieure par l'un d'entre nous (H. Larivé). L'autre théorie supposait une addition suivie de déshydratation [5]. Dans cette perspective, la réaction (II) peut être considérée actuellement comme une aldolisation suivie de crotonisation, pouvant s'effectuer dans n'importe quel milieu neutre, basique [6] ou acide [7]. Parfois les carbinols intermédiaires (C) ont été isolés [3], [6], [7].



Brooker [8] se servant d'une méthode spectrophotométrique dite de la déviation, qui s'appuie sur la mesure de l'écart entre le maximum d'absorption théorique et le maximum d'absorption réel des différents colorants obtenus, a proposé un classement selon la « basicité » de ces hétérocycles quaternisés. Par une méthode différente, nous sommes arrivés à un classement analogue.

Étant donné qu'on peut faire varier toute une gamme de facteurs influençant la réaction lors d'une étude cinétique, nous ne nous sommes attachés ici qu'à l'influence du cation hétérocyclique et de l'anion du sel quaternaire. En supposant l'étape bimoléculaire de l'aldolisation comme

la plus lente, nous avons vérifié que la condensation était bien du second ordre, par l'obtention de droites kt en fonction du temps de réaction t, avec

$$k = \left(\frac{1}{a - x} - \frac{1}{a}\right)\frac{1}{t} \quad (9).$$

La constante de vitesse k se calcule à partir de la proportion x de colorant formé dans le temps. Des prélèvements effectués à intervalles réguliers dont on mesure les densités optiques au spectrophotomètre Beckmann, pour la longueur d'onde d'absorption maximale dans le visible du colorant styrylique témoin, permettent d'obtenir x par des dosages colorimétriques possibles lorsque les densités optiques sont inférieures à 1, le colorant suivant alors la loi de Beer.

Avec une concentration initiale $a = 10^{-2}$ moles de réactifs par litre d'éthanol de qualité R. P., en opérant à la température de 50°C, nous avons obtenu un premier classement selon les réactivités des paratoluène-sulfonates de sept hétérocycles différents.

Classement.....	→	→	
Cation hétérocyclique.......	Méthyl-2-benzoxazolium.	Méthyl-2-benzothiazolium.	Méthyl-2-naphtothiazolium.
$k \cdot 10^4$ ($mn^{-1}.mole^{-1}.l$).	80	64	13,3

	;	;	→
Méthyl-4-quinoléinium.	Méthyl-2-quinoléinium.	Phényl-5-méthyl-2-thiazolium.	Diméthyl-2.3-benzimidazolium.
2,8	2,3	1,7	0

Dans les mêmes conditions nous avons obtenu un deuxième classement selon les réactivités de différents sels quaternaires du méthyl-2-benzothiazolium.

Anion du sel quaternaire.	Méthylsulfate →	Chlorure →	Tosylate →	Bromure →	Iodure.
$k \cdot 10^4$.............	75	73,4	64	53,4	43,5

Ce classement est en accord avec l'efficacité décroissante des halogènes donneurs d'électrons par effet mésomère :



En conclusion nous avons montré que la condensation qui mène aux colorants styryliques est une réaction du second ordre; elle permet de comparer la réactivité d'hétérocycles quaternisés possédant un méthyle réactif, selon le cation hétérocyclique comme selon l'anion du sel quaternaire. L'étude cinétique en cours permettra de préciser le mécanisme et l'influence des divers paramètres de la réaction.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) Laboratoire de Chimie organique de l'Institut Catholique, Paris.

(2) Laboratoires de Recherches, Société Kodak-Pathé, Vincennes.

(3) *The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine*, Part II, A. Weissberger, Interscience, 1961, p. 24-25, 41, 192-193 et 200-203.

(4) W. H. Mills et R. Raper, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 2466.

(5) B. D. Shaw et E. A. Wagstaff, *J. Chem. Soc.*, 136, 1933, p. 77.

(6) A. P. Phillips et J. G. Murphy, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 954.

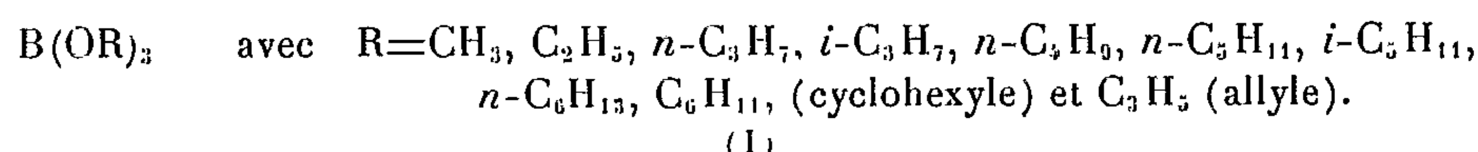
(7) J. Staněk et M. Horák, *Coll. Czechoslovak Chem. Communications*, 15, 1951, p. 1037; J. Staněk, Hebký et Zvěřina, *Chemické Listy*, 46, 1952, p. 735; *Chem. Abstracts.*, 47, 1953, p. 12378.

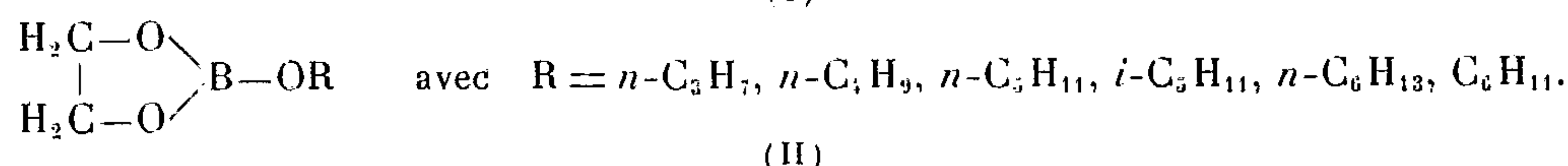
(8) L. G. S. Brooker et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1875.

(9) *Technique of Organic Chemistry*, 8, 2e éd., A. Weissberger, p. 60-186.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique de la liaison bore-oxygène dans les esters orthoboriques.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Laurent**, présentée par M. Paul Pascal.

Poursuivant l'étude magnétooptique des composés du bore [1], [2], nous avons envisagé le cas d'un certain nombre d'esters de l'acide orthoborique appartenant aux types





Notons ici que les esters $(H_2C—O)_2BO$ i-C_5H_{11} et $(H_2C—O)_2BO$ n-C_6H_{13} n'ont fait à notre connaissance, l'objet d'aucune description dans la littérature et que nous avons déterminé un certain nombre de constantes physiques non mentionnées précédemment.

L'ensemble des résultats obtenus se trouve consigné dans le tableau ci-dessous :

N°	R.	É (°C/mm).	d_4^{20}.	n_D^{20}.	B % calculé.	B % trouvé.	$[\rho]_M$.
			$B(OR)_3$.				
1........	CH_3	68	0,9311	1,3585	10,41	10,34	329
2........	C_2H_5	117	0,8638	1,3739	7,41	7,38	543
3........	n-C_3H_7	175 ; 77/24	0,8584	1,3957	5,75	5,68	776
4........	i-C_3H_7	140	0,8186	1,3775	5,75	5,59	833
5........	n-C_4H_9	123/20 ; 116/15	0,8583	1,4096	4,70	4,72	1000
6........	n-C_5H_{11}	151/17	0,8577	1,4204	3,97	4,03	1227
7........	i-C_5H_{11}	143/21	0,8509	1,4160	3,97	3,93	1262
8........	n-C_6H_{13}	185/ 6	0,8551	1,4263	3,44	3,41	1444
9........	C_6H_{11}	205/18	$0,946_7$ (*)	-	3,51	3,53	1255 (*)
10........	C_3H_5	75/14	0,9205	1,4286	5,94	5,88	982
			$(H_2C—O)_2$>B(OR).				
11........	n-C_3H_7	75/16	0,9518	1,4022	8,32	8,22	471
12........	n-C_4H_9	190 ; 105/13	1,0056	1,4285	7,51	7,45	541
13........	n-C_5H_{11}	110/17	0,9971	1,4348	6,84	6,80	616
14........	i-C_5H_{11}	106/15	0,9796	1,4331	6,84	6,91	641
15........	n-C_6H_{13}	125/13	$0,980_3$ (**)	$1,436_0$ (**)	6,28	6,08	689 (**)
16........	C_6H_{11}	120/10	$1,060_2$ (*)	-	6,36	6,27	610 (*)

(*) Mesures effectuées à 70°C.
(**) Mesures effectuées à 40°C.

Les borates du type (I), à l'exception de $(CH_3O)_3B$, $(C_2H_5O)_3B$ et $(i\text{-}C_3H_7O)_3B$, ont été préparés par la méthode de L. H. Thomas [3], c'est-à-dire par estérification de l'alcool correspondant, préalablement purifié avec le plus grand soin, par l'acide borique. L'eau formée en cours d'opération est éliminée de façon continue par distillation de son azéotrope avec le benzène. Le rendement est toujours supérieur à 80 %. D'une façon tout à fait analogue nous avons obtenu les esters mixtes d'éthylène glycol et d'alcool en chauffant à reflux un mélange équimoléculaire de glycol, d'alcool et d'acide borique en solution dans le benzène.

Cette méthode ne permet pas d'obtenir le borate de méthyle par suite de l'existence d'un azéotrope borate-alcool, dans ce cas nous avons utilisé la méthode de Schlesinger et coll. [4]. Le borate d'éthyle a été préparé par transestérification de l'ester méthylique [3], le borate d'isopropyle par la méthode de Kuskov et Zhukova [5].

Les divers esters ont été obtenus dans un état de pureté satisfaisant par distillation fractionnée des produits bruts à l'aide d'une colonne à douze plateaux. La teneur en bore a été déterminée par dosage volumétrique de l'acide borique après hydrolyse. Dans tous les cas l'absence de réaction entre l'ester et le sodium nous a assuré de l'absence d'alcool dans les échantillons. Chaque fois que la comparaison a été possible, nous avons constaté un bon accord entre les valeurs des constantes physiques données dans la littérature [6], [7] et nos propres déterminations.

Les composés du type (I) sont liquides à la température ambiante sauf le borate de cyclohexyle qui est cristallisé (F 53°C). Les composés du type (II) sont des liquides incolores dont la viscosité s'accroît avec la longueur de la chaîne carbonée, le borate mixte de cyclohexyle ayant l'aspect d'une résine transparente.

L'examen des valeurs obtenues pour la rotation magnétique moléculaire des borates contenant un groupement alkyle non ramifié (composés nos 1, 2, 3, 5, 6, 8 et 11, 12, 13, 16) montre que la différence entre deux termes consécutifs est pratiquement constante et égale à 225 μr pour les composés du type (I) et à 73 μr pour les composés du type (II). Ces deux valeurs représentant respectivement la contribution de trois et d'un groupement $—CH_2—$ sont en accord avec la valeur observée pour la contribution d'un tel maillon dans la série des alcanes linéaires par exemple [8] soit 73,1 μr.

Il est légitime dans ces conditions d'utiliser ces composés pour calculer la rotation propre de la liaison B—O. En considérant que ces esters ont respectivement les structures simples $RO—B\langle^{OR}_{OR}$ et $RO—B\langle^{O—CH_2}_{O—CH_2}$ et en utilisant les modules

$$\rho_{C.C} = 18{,}5\ \mu r, \qquad \rho_{C.H} = 27{,}2\ \mu r, \qquad \rho_{C.O} = 13{,}9\ \mu r \quad (^8)$$

on trouve en moyenne par différence $\rho_{B-O} = +\ 17\ \mu r$.

Le symbole ρ_{B-O} désigne la rotation du doublet électronique de liaison mais aussi des termes constants qui sont le tiers de la rotation des électrons K du bore et la moitié de l'effet dû aux électrons K de l'oxygène et aux quatre électrons de valence restés libres sur cet atome. Bien que la constante intervenant dans la rotation de la liaison B $\leftarrow$ O précédemment étudiée (²) ne soit pas exactement la même, on peut cependant constater que ces deux liaisons sont essentiellement différentes : la valeur positive que nous sommes amenés à attribuer à la liaison B—O s'écarte en effet beaucoup de la valeur négative — 355 μr qui correspond à la liaison « semi-polaire » B $\leftarrow$ O.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(¹) F. GALLAIS et J. P. LAURENT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1636.
(²) J. P. LAURENT et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2912.
(³) L. H. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 820.
(⁴) H. I. SCHLESINGER, H. C. BROWN, D. L. MAYFIELD et J. R. GILBREATH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 213.
(⁵) V. K. KUSKOV et V. A. ZHUKOVA, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 1956, p. 743 (traduction anglaise).
(⁶) M. F. LAPPERT, *Chem. Rev.*, 1956, p. 961.
(⁷) J. A. BLAU, W. GERRARD et M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 4116.
(⁸) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 70.

(*Laboratoire de Chimie générale et minérale*, 38, *rue des* 36-*Ponts, Toulouse*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la décomposition eutectoïde de* $AgSbTe_2$. Note (*) de MM. **Georges Offergeld**, **Jean-Marie Gilles**, **Henri Hatwell** et **Jean Van Cakenberghe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le tellurure d'antimoine et d'argent $AgSbTe_2$ dont l'existence a été signalée par Wernick, Geller et Benson [1] a retenu l'attention de plusieurs laboratoires en raison de ses propriétés thermoélectriques.

Au cours de l'étude des propriétés électriques du composé en fonction de la température (entre l'ambiante et 200°C) il nous est apparu que le traitement thermique provoquait des variations des constantes physiques. Ceci faisait douter de la stabilité du composé à basse température.

La décomposition du produit a été ensuite confirmée par les rayons X et par la micrographie. C'est ainsi que si l'on compare (*fig.* 1) sous le microscope deux échantillons de $AgSbTe_2$, l'un ayant été trempé quelques degrés en dessous du point de fusion, et l'autre recuit 15 jours à 300°C après trempe dans les mêmes conditions, il ressort nettement que l'alliage recuit a subi une importante modification de structure. Nous verrons plus loin qu'il s'agit d'une décomposition eutectoïde. L'un de nous a rapporté cette observation au cours d'une discussion au Congrès de Prague [2], soulignant que tous les résultats publiés dans la littérature sur les propriétés électriques du produit sont sujets à caution puisque le produit est instable à la température ordinaire. Nous avons étendu nos observations à une série d'alliages dont les compositions étaient situées sur la coupe quasi binaire Ag_2Te-Sb_2Te_3 du diagramme ternaire Ag-Te-Sb.

Nos résultats expérimentaux, diffraction des rayons X et analyses thermiques sont exposés dans le tableau I et dans la figure 2.

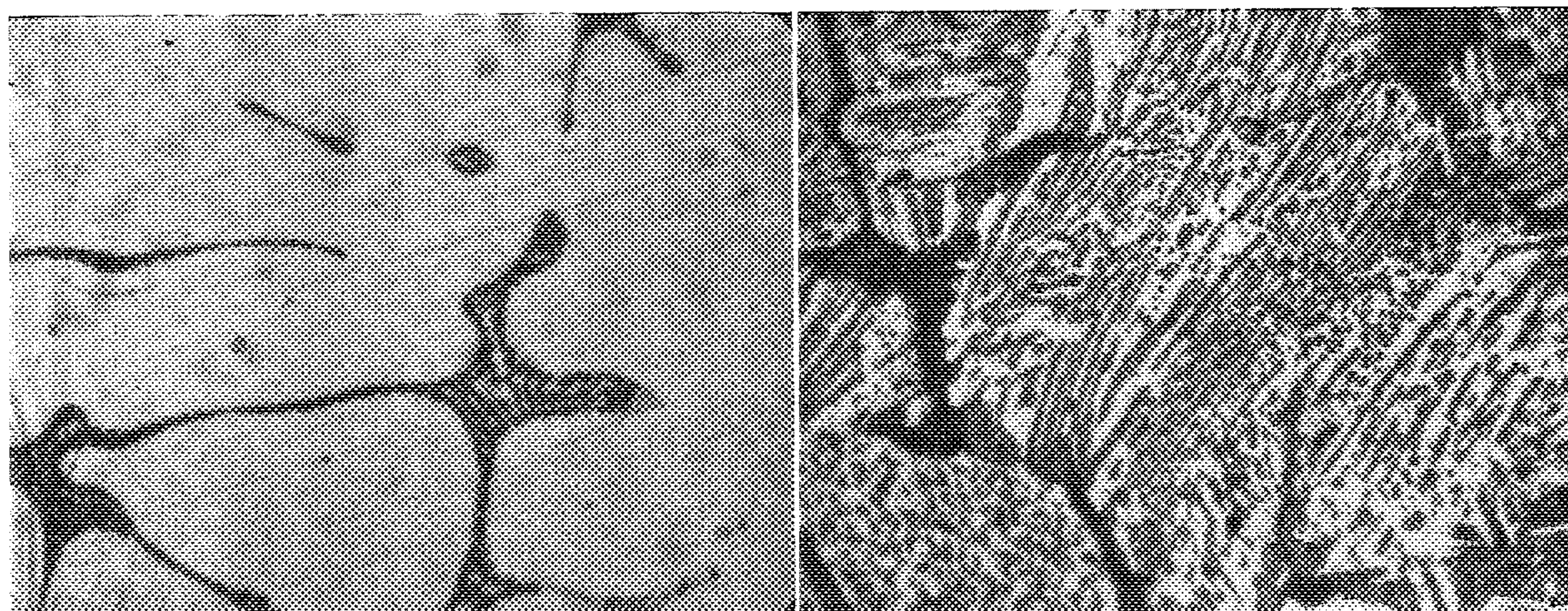
Le diagramme de phase tel que nous le proposons dans la figure 2 appelle les remarques suivantes :

1° La phase intermédiaire $AgSbTe_2$ se forme par réaction péritectique à 565°C et non par fusion congruente comme le supposaient Wolfe, Wernick et Haszko [3].

2° Le domaine d'existence de la phase intermédiaire $AgSbTe_2$ a été établi à partir des données de diffraction des rayons X. A 520°C il s'étend de 43 mole % Ag_2Te à environ 55 mole %. Pour raccorder le point expérimental de 43 mole % au point péritectique il est nécessaire d'admettre une solubilité rétrograde de Sb_2Te_3 dans $AgSbTe_2$.

3° La droite isotherme à 360°C établie par analyse thermique différentielle de haute sensibilité, après les rayons X et la micrographie, apporte une preuve décisive de l'existence de la décomposition eutectoïde.

Pour les vitesses de chauffage et de refroidissement pratiquées en analyse thermique (2 à 7°/mn) une très petite fraction du composé $AgSbTe_2$ peut se transformer. De ce fait, l'effet thermique associé à la réaction eutectoïde est particulièrement faible, et il ne peut être enregistré que moyennant



a *b*

Fig. 1. — Échantillons de $AgSbTe_2$ attaqué par un mélange de HCl + H_2O_2 à 2 % (G × 1 000).
a. trempé depuis 540°C : $AgSbTe_2$ + eutectique;
b. trempé depuis 540°C et recuit 15 jours à 300°C : décomposition eutectoïde de la phase $AgSbTe_2$.

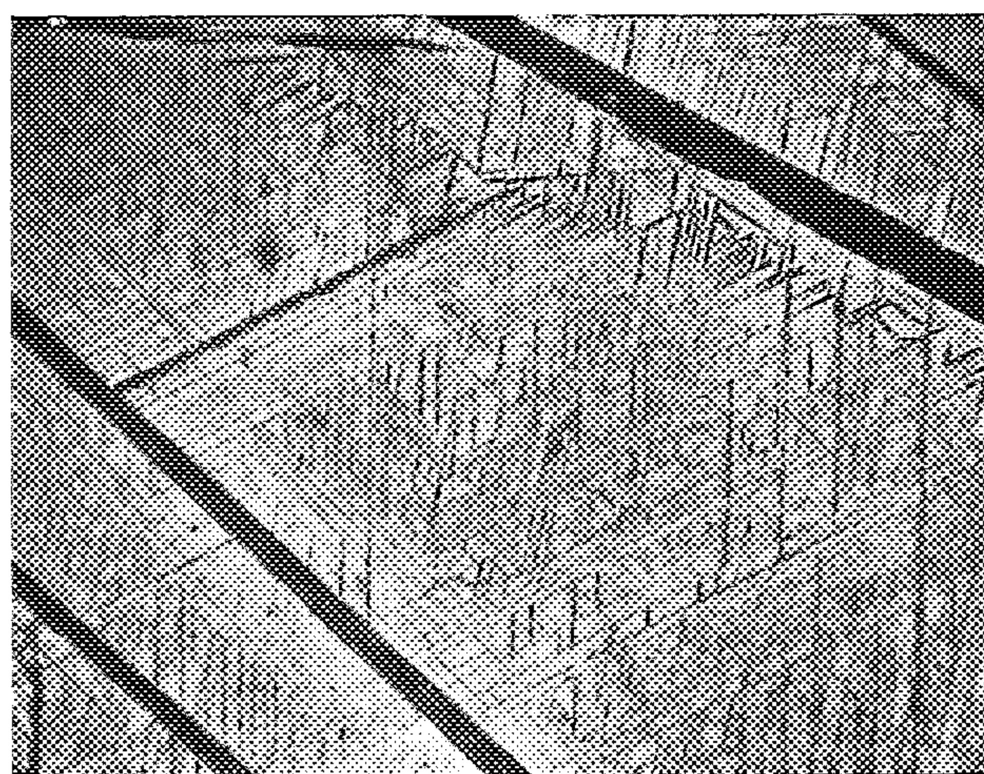


Fig. 3. — Alliage Ag_2Te-Sb_2Te_3 à 30 mole % Ag_2Te.
Les grandes plaques fortement attaquées sont du Sb_2Te_3.
La nature des plaquettes cristallographiquement orientées n'est pas établie avec certitude (G × 500).

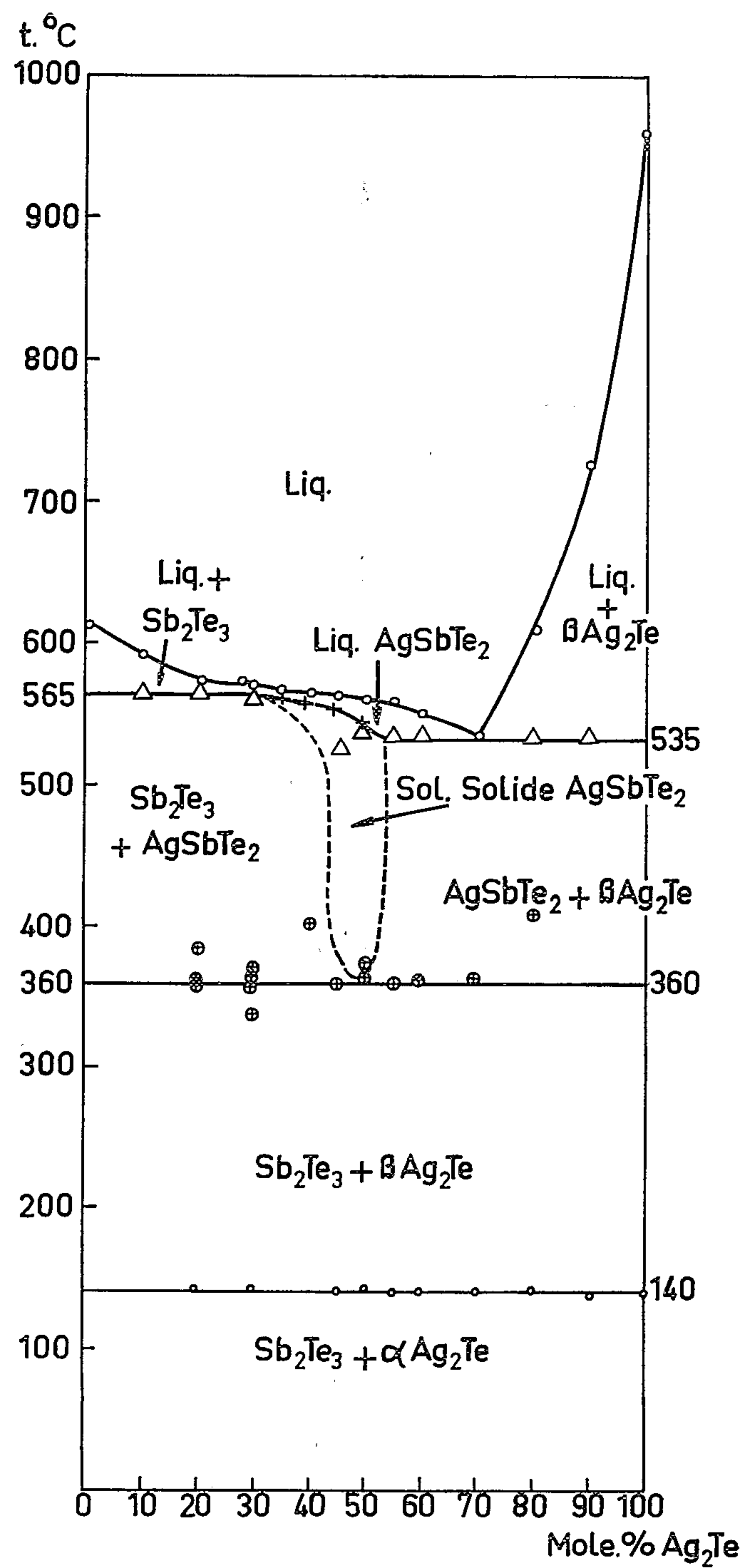


Fig. 2. — Diagramme du système Ag_2Te-Sb_2Te_3 déterminé à partir des résultats expérimentaux de l'analyse thermique.

une amplification considérable de la tension différentielle des thermocouples qui est de l'ordre du microvolt. Le montage expérimental utilisé a été décrit ailleurs [4].

4° Ag_2Te existant sous deux formes cristallines α et β [5], la transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$ à 140°C, facilement accessible à l'analyse thermique, permet de détecter avec certitude la présence de Ag_2Te dans les alliages.

TABLEAU I.

Phases déterminées à l'aide des diagrammes de diffraction de rayons X.

Un nombre inscrit entre parenthèses représente le rapport de l'intensité de la raie de diffraction principale d'une phase dans un mélange sur l'intensité de la raie principale de la phase pure.

Composition en mole % Ag_2Te.	Produit trempé depuis le liquide.	Produit recuit 6 jours à 520°C.	Produit recuit 15 jours à 375°C.	Produit recuit 15 jours à 300°C.
0...	Sb_2Te_3	-	-	-
10...	Sb_2Te_3 (0,4) + $AgSbTe_2$ (0,2)	-	-	-
20...	Sb_2Te_3 (0,3) + $AgSbTe_2$ (0,4)	-	-	-
30...	Sb_2Te_3 (0,25) + $AgSbTe_2$ (0,5)	$AgSbTe_2$ (0,4) + Sb_2Te_3 (0,2) + 2 raies de faible intensité (*) non identifiées	-	Sb_2Te_3 (0,8) + 2 raies de faible intensité non identifiées
35...	-	$AgSbTe_2$ (0,4) + Sb_2Te_3 (0,2) + 2 raies de faible intensité non identifiées	-	Sb_2Te_3 (0,6) + 2 raies de faible intensité non identifiées
40...	$AgSbTe_2$ (0,8)	$AgSbTe_2$ (0,7) + Sb_2Te_3 (0,05)	$AgSbTe_2$ (0,8) + Sb_2Te_3 (0,15)	Sb_2Te_3 (0,7) + $AgSbTe_2$ (0,02)
45...	-	$AgSbTe_2$ (0,85)	$AgSbTe_2$ (1)	Sb_2Te_3 (0,7) + $AgSbTe_2$ (0,04)
50...	$AgSbTe_2$ (1)	$AgSbTe_2$ (1)	$AgSbTe_2$ (0,9)	Sb_2Te_3 (0,5) + $AgSbTe_2$ (0,04) + Ag_2Te (0,25)
55...	-	$AgSbTe_2$ (0,85)	$AgSbTe_2$ (0,9)	Sb_2Te_3 (0,6) + Ag_2Te (0,3)
60...	$AgSbTe_2$ (0,7) + Ag_2Te (0,1)	$AgSbTe_2$ (0,5) + Ag_2Te (0,05)	$AgSbTe_2$ (0,9)	Sb_2Te_3 (0,6) + Ag_2Te (0,4)
70...	$AgSbTe_2$ (0,5) + Ag_2Te (0,2)	-	-	-
80...	$AgSbTe_2$ (0,5) + Ag_2Te (0,3)	-	-	-
90...	$AgSbTe_2$ (0,4) + Ag_2Te (0,35)	-	-	-
100...	Ag_2Te (1)	-	-	-

(*) Ces deux faibles raies se situent aux angles $\Theta = 19,7$ et $12,65$ (rayonnement K_α du cuivre).

A partir de Ag_2Te pur jusqu'à 50 mole % de Ag_2Te, le signal à 140°C enregistré provient en majeure partie de l'eutectique de 535°C qui se dépose dans ce domaine. En dessous de 50 mole % de Ag_2Te jusqu'à Sb_2Te_3 pur, le tellurure d'argent détecté ne peut provenir que de la décomposition eutectoïde. C'est pourquoi nous n'observons ce signal que sur les alliages longuement recuits à 300°C.

5° La figure 3 représente un alliage à 30 mole % de Ag_2Te, brut de coulée, refroidi à l'air. Tous les alliages dans ce domaine biphasique présentent la même structure : grandes plaques de Sb_2Te_3, tandis qu'à l'intérieur de la phase $AgSbTe_2$ apparaissent des petites plaquettes disposées selon trois orientations cristallographiques et rappelant fortement les macles mécaniques des métaux. Armstrong, Faust et Tiller (7) ont récemment interprété cette structure comme une précipitation de Widmanstätten. Pour justifier l'apparition des plaquettes orientées dans les alliages très pauvres en Ag_2Te (moins de 20 mole %), ces auteurs ont dû exagérer fortement la pente de la ligne de solubilité de $AgSbTe_2$, d'une manière absolument incompatible avec les résultats de l'analyse thermique. D'autre part, les alliages trempés brutalement depuis le liquide présentent également cette structure. Il nous semble que s'il s'agissait vraiment d'une précipitation de Sb_2Te_3 dans $AgSbTe_2$, l'on devrait dans ces conditions observer les premiers stades de la germination et non pas cette structure cristallographique et régulière, caractéristique des précipités réorganisés selon un minimum d'énergie. D'autre part pour les alliages dont les compositions se situent autour de 30 mole % de Ag_2Te, nous avons observé aux rayons X la présence de deux raies très faibles qui ne peuvent pas s'interpréter à partir de notre diagramme de phase. Nous soulignons donc que cette partie du diagramme n'est qu'une approximation. Nous poursuivons l'étude expérimentale dans le sens de l'existence d'une transformation du type martensitique et nous espérons revenir sur ce sujet prochainement.

En conclusion, nous pensons avoir démontré que le composé $AgSbTe_2$ n'est stable qu'au-dessus de 360°C, température à laquelle il subit une décomposition eutectoïde (8).

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) J. H. Wernick, S. Geller et K. E. Benson, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 154.
(2) G. Offergeld, *Int. Conf. Semicond. Phys. Prague*, août-septembre 1960.
(3) R. Wolfe, J. H. Wernick et S. E. Haszko, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1959.
(4) G. Offergeld et J. Van Cakenberghe, *J. Phys. Chem. Solids*, 11, 1959, p. 310.
(5) M. Hansen, *Constitution of binary alloys*, Mc Graw Hill, New-York, 1958.
(6) A. Stegherr, F. Wald et P. Eckerlin, *Z. Naturforsch*, 16 A, 1961, p. 130.
(7) R. W. Armstrong, J. W. Faust et W. A. Tiller, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1954.
(8) Depuis notre intervention au Congrès de Prague une Note de Stegherr, Wald et Eckerlin (6) est parue confirmant ce résultat.

(*Laboratoires de l'European Research Associates, Bruxelles.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations thermiques de la résistivité des phases solides* CeH_2 *et* PrH_2. Note (*) de M. **Joseph N. Daou**, présentée par M. Georges Champetier.

La comparaison des courbes expérimentales de résistivité des dihydrures de cérium et de praséodyme avec celles de ces métaux montre que la plus grande conductibilité de ces hydrures peut correspondre à la diminution du terme de résistivité dû au désordre des moments ioniques. D'autre part, l'écart à la loi linéaire des courbes de résistivité de CeH_2 et PrH_2 au-dessus de 200°C est expliqué par la formation de lacunes.

Le diagramme de phases des systèmes Ln-H, pour Ln = La, Ce, Pr, Nd, met en évidence l'existence de trois domaines, correspondant respectivement : à une solution solide d'atomes d'hydrogène dans le réseau métallique, à l'équilibre entre cette phase α saturée en atomes d'hydrogène et le composé $MH_{\sim 2}$, et à une solution solide d'atomes d'hydrogène dans le dihydrure. Le domaine d'existence de la phase α ne se manifeste qu'à des températures supérieures à quelques centaines de degrés [1]. La formation du dihydrure résulte du remplissage des sites tétraédriques du réseau par des atomes d'hydrogène; au-delà de la composition MH_2, les atomes d'hydrogène se distribuent au hasard dans des sites octaédriques [2]. L'étude de la résistance électrique de la phase solide des systèmes lanthanide-hydrogène confirme l'existence de ces trois domaines [3], [4]. La présente Note concerne plus particulièrement l'étude des variations thermiques de la résistivité des dihydrures de cérium et de praséodyme.

Les échantillons de dihydrure ont été préparés par action directe de l'hydrogène sur des lames métalliques, à 500°C. A cette température, le dihydrure est non stœchiométrique, sa composition étant voisine de 1,9 at.H/at.Ln et sa pression d'équilibre de l'ordre de 10^{-3} mm Hg. Les mesures ont été effectuées sur les échantillons refroidis progressivement. Dans le cas du praséodyme, elles ont été faites dans l'intervalle de température compris entre 500°C et la température de l'azote liquide.

Les courbes de résistivité des dihydrures de cérium et de praséodyme (résistivité calculée à partir de la résistance électrique en tenant compte de l'expansion du réseau métallique) en fonction de la température présentent deux parties bien distinctes (*fig.* 1) : une partie linéaire pour les températures inférieures à 200°C, et pour les températures supérieures une partie courbe où un excès de résistivité fonction de la température s'ajoute à la représentation linéaire. Les courbes de résistivité en fonction de la température du cérium et du praséodyme, déduites des mesures de résistance électrique effectuées sur les échantillons utilisés sont portées sur la même figure.

On constate que les portions linéaires des courbes de résistivité du cérium et de son dihydrure présentent approximativement la même

pente. La diminution de résistivité est donc constante dans un très large domaine de température quand on passe du métal à la phase dihydrure; ceci confirme que la perte de résistivité est de nature paramagnétique ([3]), ([4]).

Pour le praséodyme et son dihydrure les parties linéaires ont des pentes différentes, celle du métal étant la plus grande. La différence de pentes peut être attribuée à la modification dans l'arrangement des atomes Pr (h. c. pour Pr et c. f. c. pour PrH_2). La courbe de résistivité de la variété c.f.c. du praséodyme n'est pas connue, mais certaines observations faites au cours du recuit du métal suggèrent qu'elle pourrait avoir sensiblement la

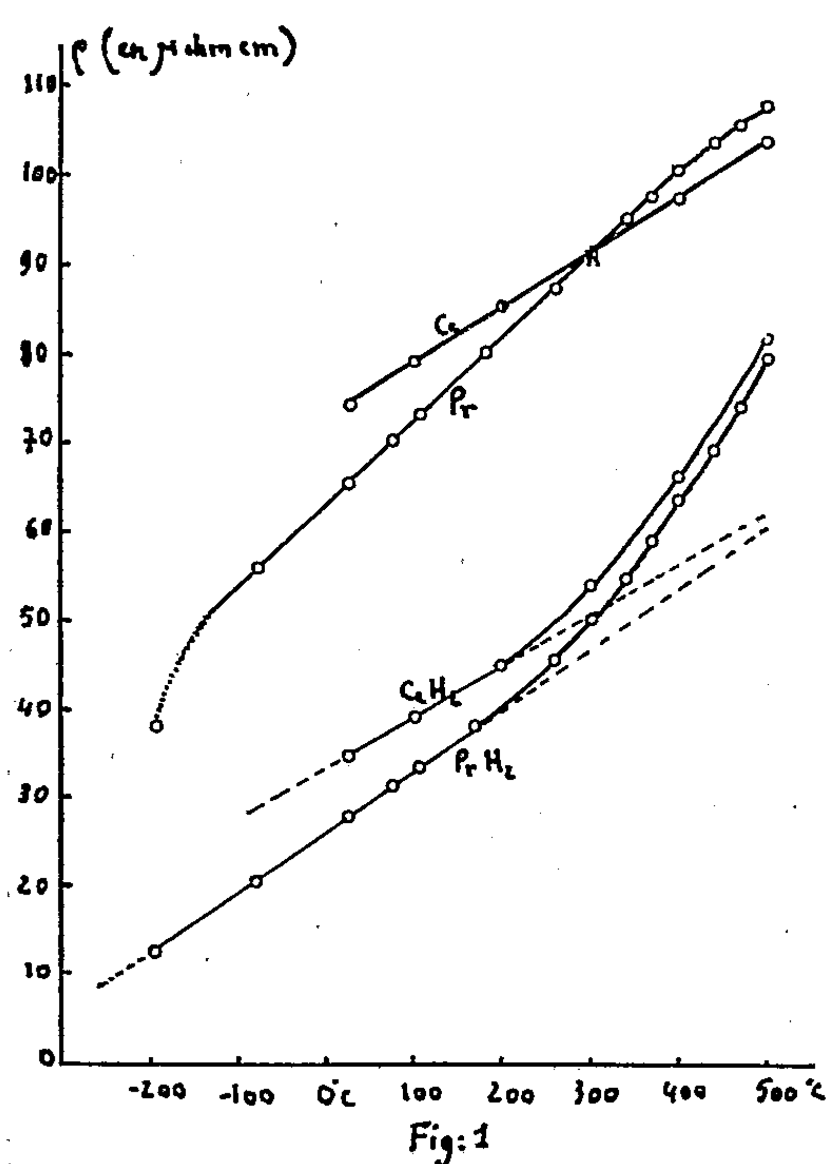


Fig. 1

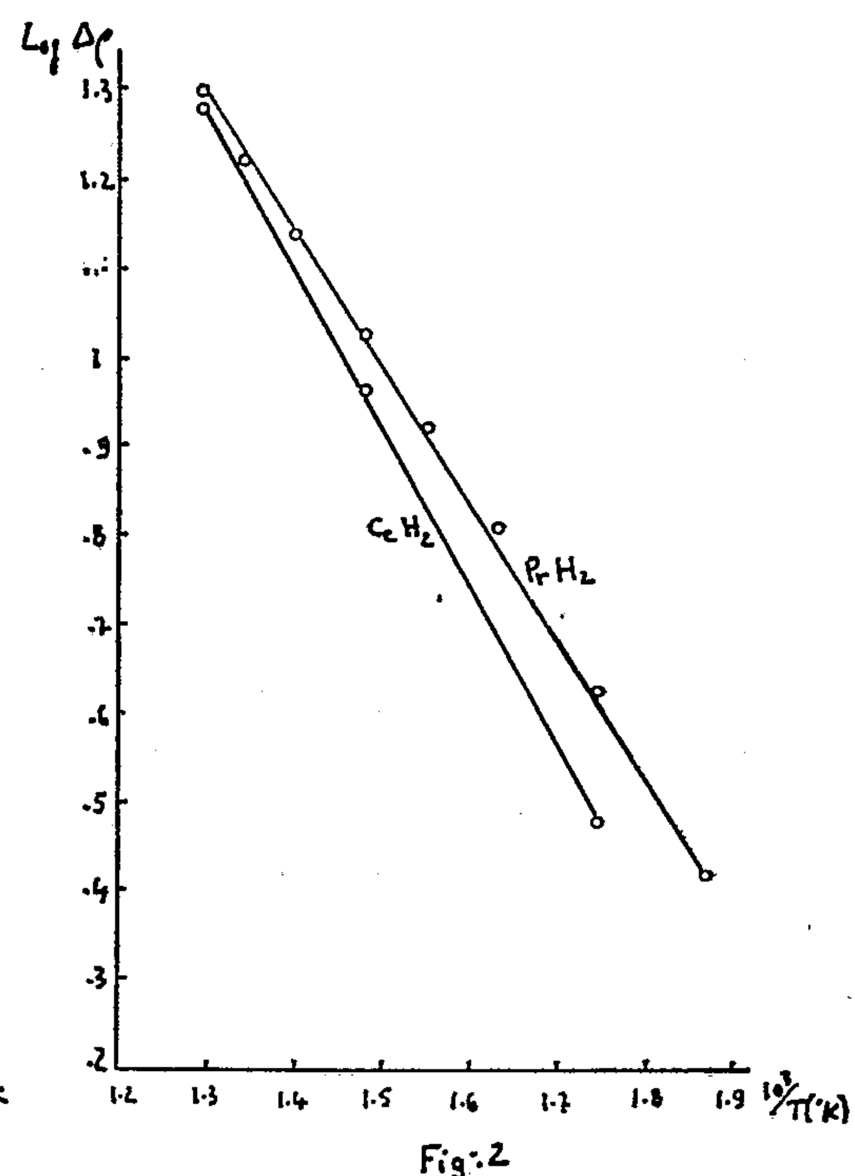


Fig. 2

même pente que celle du dihydrure. D'autre part, la loi de variation de la résistivité de PrH_2 jusqu'à la température de l'azote liquide est linéaire : la brusque chute de résistivité observée au-dessous de 160°K pour le métal ([5]) ne se retrouve plus dans la courbe relative au dihydrure. Notons aussi qu'à la température de l'azote liquide la résistivité de PrH_2 est très faible (12 $\mu\Omega$.cm) comparativement à celle du métal (38 $\mu\Omega$.cm).

Ces observations relatives à la résistivité font apparaître un caractère métallique marqué pour les composés interstitiels LnH_2.

D'autre part, l'écart à la représentation linéaire au-dessus de 200°C peut être attribué à la formation de lacunes. En portant en ordonnées le logarithme de l'excès de résistivité en fonction de $10^3/T$ (°K), on obtient une loi de variation linéaire (*fig.* 2). Cet excès de résistivité varie donc comme $e^{-E_f/kT}$, où E_f est l'énergie de formation de tels défauts. Pour l'hydrure

de cérium et pour l'hydrure de praséodyme, cette énergie de formation a respectivement comme valeur 0,35 et 0,30 eV.

Dans le cas de l'hydrure de praséodyme, l'établissement d'un vide poussé sur l'échantillon à la température de 500°C provoque un accroissement notable de la résistance électrique (20 %); après refroidissement, l'hydrure retrouve sa résistance normale à la température ambiante, mais l'excès de résistance réapparaît à 500°C. On peut expliquer cette variation de résistance par la formation de défauts supplémentaires. Dans le cas de l'hydrure de cérium, ce phénomène est de moindre importance.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) R. N. R. Mulford et C. E. Holley Jr., *J. Phys. Chim.*, 59, 1955, p. 1222.

(2) B. Dreyfus-Alain, *Thèse*, Paris, 1954 et *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 305; C. E. Holley Jr., R. N. R. Mulford, F. Hellinger, W. C. Koehler et W. H. Zachariasen, *J. Phys. Chim.*, 59, 1955, p. 1226.

(3) J. N. Daou, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1595.

(4) J. N. Daou, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3165.

(5) N. R. James, S. Legvold et F. H. Spedding, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1092.

(*Laboratoire de Chimie physique*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

COUCHES MINCES. — *Évolution des propriétés optiques de couches minces de fer étudiées sous vide, puis dans l'air.* Note (*) de M. **Georges Rasigni**, transmise par M. Gustave Ribaud.

L'étude de la corrosion du fer étant un problème d'un grand intérêt théorique et pratique, nous avons pensé qu'il serait utile d'étudier optiquement cette corrosion sur le métal à l'état très divisé, comme c'est le cas lorsqu'il est déposé en couches très minces. Dans le présent travail, nous examinons les variations des propriétés optiques de lames minces de fer, sous l'influence d'une altération due à l'air.

On dépose simultanément, par évaporation thermique, sur un support de quartz, en utilisant un disque genre disque de Talbot, six couches métalliques, dont les épaisseurs croissent en progression arithmétique. Le métal à évaporer est une spirale de fer, spectroscopiquement pur, enroulée sur un fil de tungstène. On opère avec une très grande vitesse de projection (2 mμ/s) sous un vide de 6 à 7.10^{-6} Torr. L'appareillage et le montage optique utilisés ont été décrits dans un récent article ([1]).

Nous avons mesuré les facteurs de transmission T, de réflexion côté air R, et côté support R′ ([2]). Les quatre couches minces étudiées avaient des épaisseurs massiques e_m (déduites d'une pesée) qui variaient de 1,5 à 42 mμ. Les figures 1 et 2 résument les résultats obtenus.

Discussion. — *Étude sous le vide ayant servi à produire les couches minces.* — Des mesures faites sous vide à quelques heures d'intervalle montrent une légère évolution pour les couches les plus minces : $e_m < 5$ mμ, les autres restant inaltérées. Cette évolution ne semble pas être due à une oxydation car elle tend à diminuer T qui, pour la couche la plus mince, passe de 91,3 à 89,5 %.

Étude sous un vide de 10^{-1} Torr. — La figure 3, montre pour la lame la plus mince, une augmentation régulière de T, d'autant plus importante que la couche est plus mince. Ceci semble être un début d'oxydation.

Étude à l'air sec. — On constate lors d'une entrée d'air sec, une augmentation importante et rapide de T, et une diminution de R. Il y a oxydation spontanée du fer en surface. Ensuite, pour les couches les plus épaisses, T et R varient plus lentement du fait de la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde.

La variation de T et R est de l'ordre de 10 % pour les couches les plus minces qui deviennent transparentes. Les couches plus épaisses sont moins altérées et gardent leur aspect métallique.

Nous avons pu, pour les trois couches les plus épaisses pour lesquelles la relation de Wolter ([3]) n'était pas vérifiée, déterminer l'indice de réfrac-

tion ν, l'indice d'extinction χ, l'épaisseur réelle d du métal, ainsi que le coefficient de remplissage q, à l'aide de la méthode de Malé ([2]).

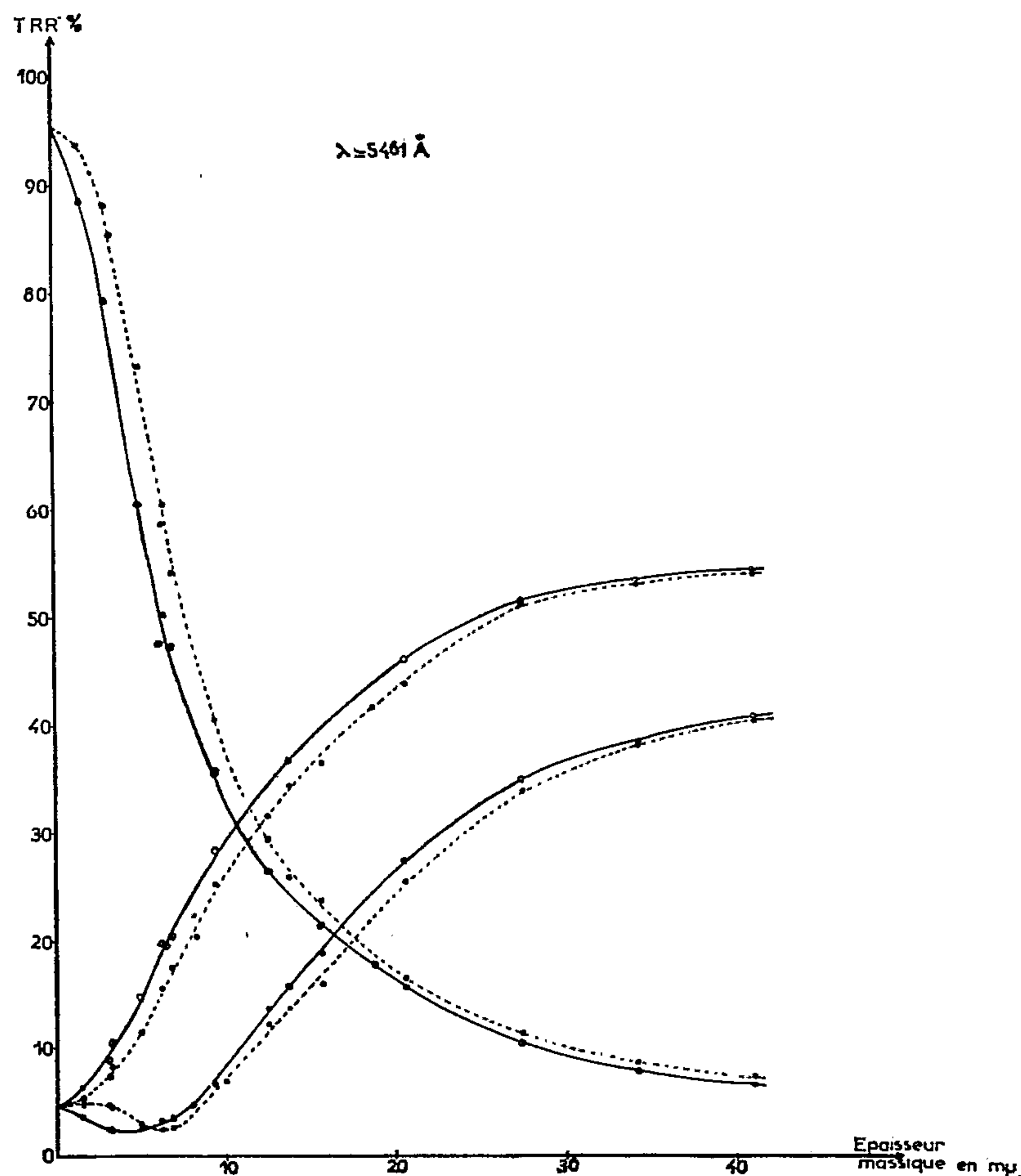


Fig. 1.

——— Mesures sous vide; ----- Mesures dans l'air.

e_m (mμ).	ν. Vide.	ν. Air.	χ. Vide.	χ. Air.	d (mμ). Vide.	d (mμ). Air.	q. Vide.	q. Air.
28........	1,60	2	2,8	3,3	34	26,6	0,83	>1
35........	1,60	1,7	2,8	3	36	30,5	0,97	>1
42........	1,60	1,7	2,8	3	41	36	1	>1

Le tableau montre que l'état massif paraît atteint pour une épaisseur de l'ordre de 35 mμ. Cette épaisseur peut paraître un peu faible. Cependant, R. Philip ([4]) a montré que les couches, préparées avec une grande vitesse de projection, ce qui est le cas ici, étaient moins lacunaires que les autres.

D'autre part, on constate que les couches qui ont subi l'action de l'air semblent être inhomogènes ($q > 1$). Ceci s'explique bien en considérant qu'il y a en présence une couche de fer inaltérée et une couche d'oxyde protectrice, plus transparente que le métal massif. D'ailleurs, l'absorption

diminue pour une lame ayant subi l'action de l'air (*fig.* 2). L'étude des lames minces de fer, doit, dans ce cas, nécessiter l'emploi des formules de P. Rouard ([5]) relatives à deux couches superposées.

CONCLUSIONS. — *En résumé*, l'altération des lames de fer est d'autant plus importante qu'elles sont plus minces.

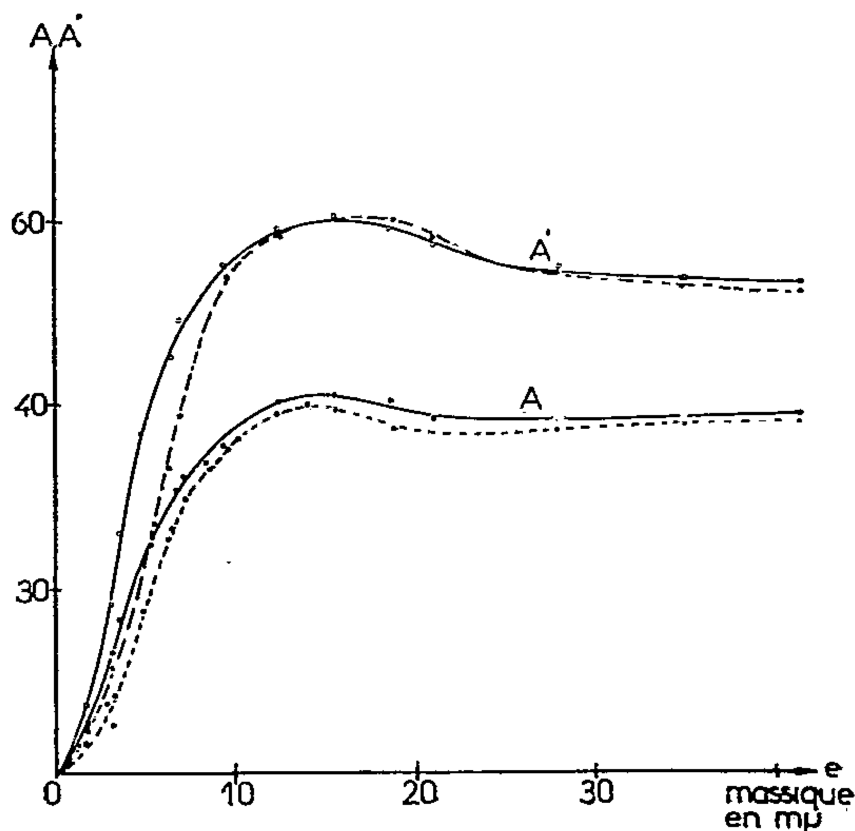


Fig. 2.

A = 1 — T — R; A' = 1 — T — R'.
——— Mesures sous vide;
----- Mesures dans l'air.

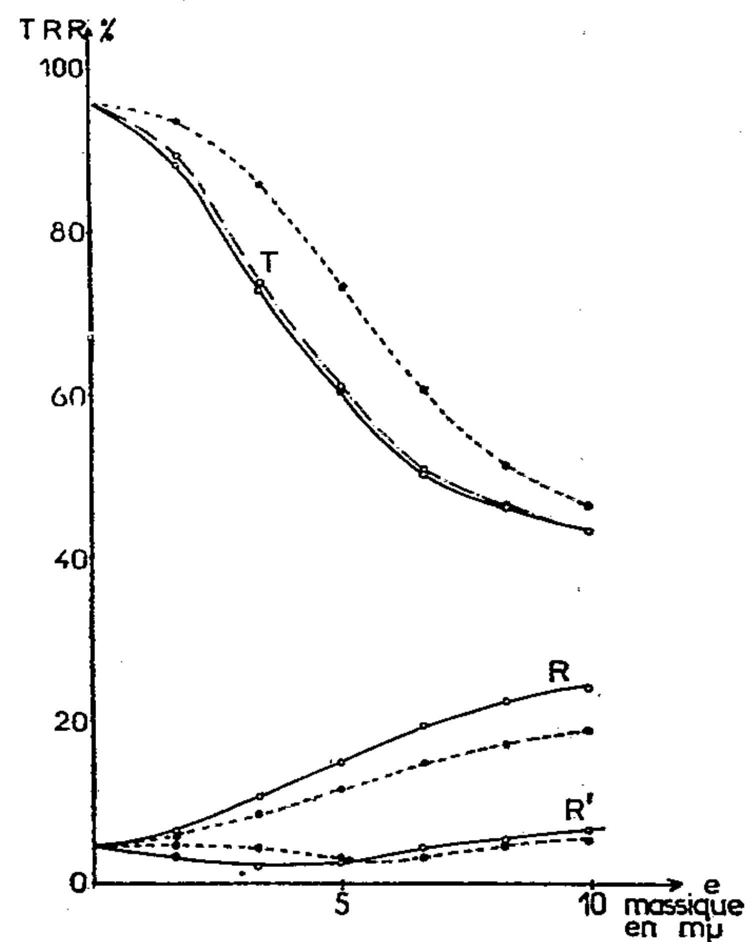


Fig. 3.

——— Mesures sous vide;
— . — Mesure à 10^{-4} Torr;
----- Mesures dans l'air.

Pour les couches les plus épaisses : $e_m < 30$ mμ, l'altération est moins apparente, l'oxygène diffusant lentement à travers la couche d'oxyde formée.

Signalons que les indices de réfraction trouvés sont en accord avec ceux déterminés par Meier ([6]). Nous pensons être en mesure, sous peu, de donner de plus amples renseignements sur cette couche d'oxyde, et sur les variations de T, R, R' en fonction du temps, lors de l'entrée d'air dans l'enceinte.

(*) Séance du 5 juin 1961.

([1]) G. RASIGNI et R. RIVOIRA, *Étude sous vide des propriétés optiques de couches minces altérables à l'air* (*Revue d'optique*) (sous presse).

([2]) D. MALÉ, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

([3]) H. WOLTER, *Z. Physik*, 1937, p. 105 et 269.

([4]) R. PHILIP, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1343.

([5]) P. ROUARD, *Ann. Phys.*, 7, 1937, p. 291.

([6]) W. MEIER, *Ann. der Physik*, 31, 1910.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Estérification de la cellulose mercerisée à inclusion de benzène.* Note (*) de Mme **Josette Sébille-Anthoine**, présentée par M. Georges Champetier.

Comparaison des réactions d'estérification par les anhydrides acétique, propionique et butyrique, de la cellulose mercerisée gonflée par le benzène.

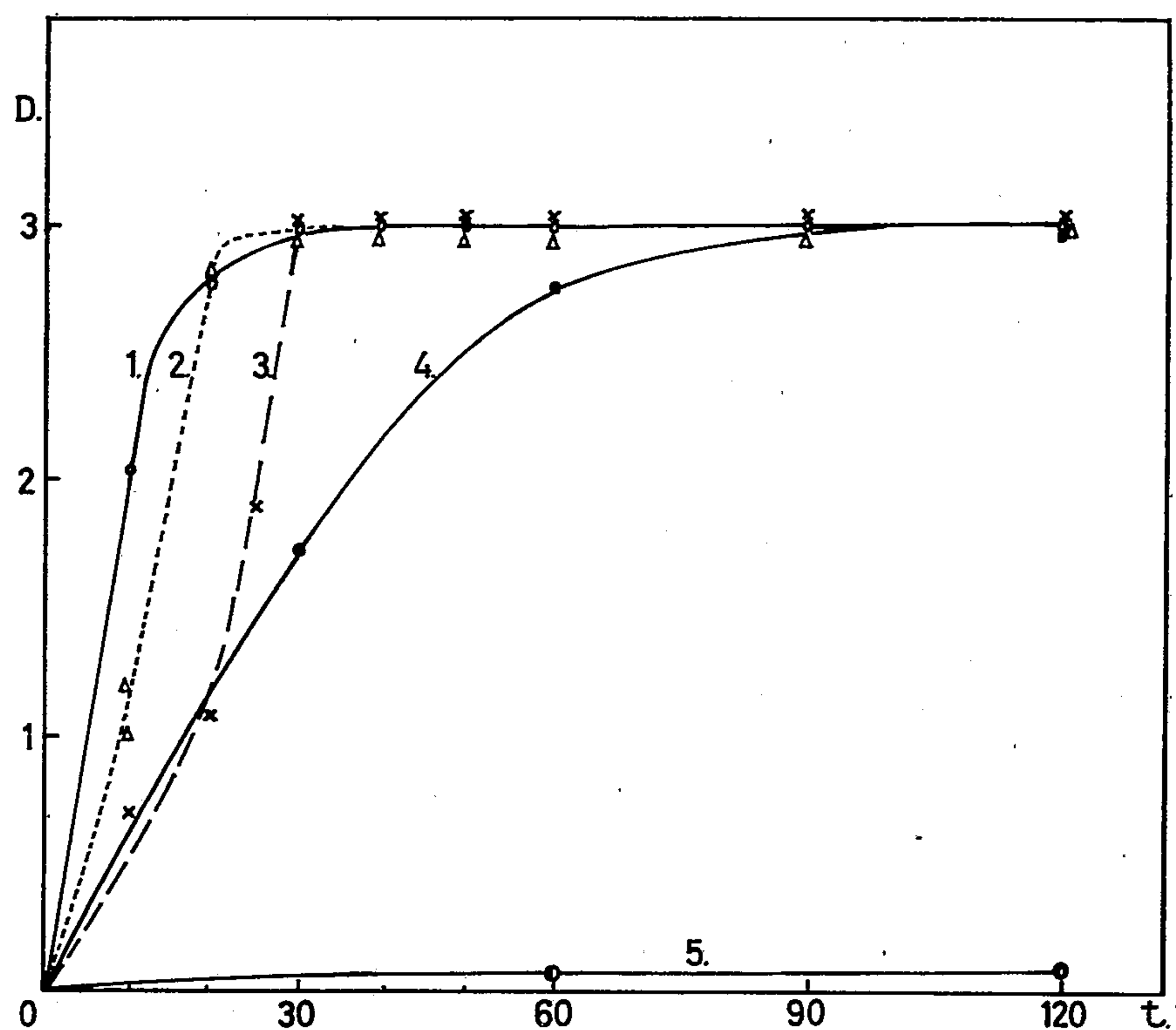
H. Staudinger [1] a préparé des celluloses retenant des solvants organiques, dites « celluloses à inclusions » possédant une grande réactivité chimique. J'ai étudié l'estérification par divers anhydrides d'acides aliphatiques, d'une cellulose mercerisée à inclusion de benzène, gonflée par un excès de benzène. La cellulose à inclusion a été préparée par la méthode classique d'échange de solvants.

Des cotons-linters blanchis ont été mercerisés par trempage dans une solution de soude à 18 %, puis soigneusement lavés à l'eau pour éliminer la soude et grossièrement essorés. Cette cellulose mercerisée gonflée d'eau a été immergée dans du méthanol anhydre et chauffée à reflux pendant 1 h, puis à nouveau essorée; l'opération a été répétée trois fois. La cellulose mercerisée gonflée de méthanol a été traitée de la même manière par du benzène anhydre. Cette cellulose mercerisée, dans laquelle l'eau initiale de gonflement a été remplacée par du benzène, et qui est en outre imprégnée de benzène, a pris un aspect translucide.

Estérification par l'anhydride acétique. — L'estérification a été effectuée par un mélange acétylant de composition voisine de celle donnée par H. Krassig et E. Schrott [2] : 15 g d'anhydride acétique, 50 g de benzène et une goutte d'acide perchlorique pour 1,6 g de cellulose (poids de l'échantillon pesé sec avant mercerisation et échange de solvants), à la température ordinaire, sous agitation modérée. Le benzène ne dissolvant pas le triacétate de cellulose, l'acétylation a lieu en milieu hétérogène avec conservation de la structure fibreuse du dérivé cellulosique. La réaction a été effectuée durant des temps variables, allant de 10 à 180 mn. Pour des durées de réaction ne dépassant pas 20 mn, l'acétate formé se distingue nettement dans le milieu réactionnel; pour les durées plus longues, il devient transparent et peu discernable. Pour chaque opération, la réaction a été arrêtée par addition de méthanol. L'acétate de cellulose perd son aspect translucide et devient blanc; il est lavé au méthanol, puis à l'eau et séché sous vide à 100° jusqu'à poids constant. Le degré d'acétylation a été déterminé par la méthode de L. B. Genung et R. C. Mallat [3]. Un essai à blanc est effectué dans les mêmes conditions, dont il est tenu compte pour le calcul de la soude consommée.

Estérification par les anhydrides propionique et butyrique. — Les réactions d'estérification ont été effectuées dans les mêmes conditions que l'acé-

tylation avec des mélanges de mêmes concentrations molaires en anhydride d'acide et en benzène. Mais alors que les acétates demeuraient insolubles, les propionates se dissolvent après 10 mn de réaction et les butyrates après 20 mn. En fin d'opération, ils sont précipités du mélange réactionnel par addition d'hexane et lavés à l'éther. Seuls les propionates et les butyrates obtenus dans des temps de réaction respectivement inférieurs à 10 et 20 mn ont conservé la structure fibreuse; les autres se présentent sous forme de poudres blanches.



1. Cellulose mercerisée à inclusion de benzène, gonflée de benzène (acétylation).
2. Cellulose mercerisée à inclusion de benzène, gonflée de benzène (propionylation).
3. Cellulose mercerisée à inclusion de benzène, gonflée de benzène (butyrylation).
4. Cellulose mercerisée à inclusion de benzène, sans excès de benzène (acétylation).
5. Cellulose mercerisée sèche (acétylation).

Le degré d'estérification des propionates et des butyrates a été déterminé par saponification en solution suivant la méthode de C. J. Malm, L. B. Genung, R. F. Williams et M. A. Pile (4) qui donne de meilleurs résultats que la méthode précédente.

Comparaison des réactions d'estérification. — La variation des degrés d'estérification (nombre de groupes ester par motif celloglucane) en fonction du temps de réaction est donnée par la figure 1. Les remarques suivantes peuvent être faites.

a. L'estérification de la cellulose mercerisée à inclusion de benzène, imprégnée d'un excès de benzène, par les trois anhydrides est complète

après environ 30 mn de réaction. La réaction est beaucoup plus lente avec de la cellulose mercerisée à inclusion de benzène débarrassée de l'excès de benzène. Elle est pratiquement nulle avec la cellulose mercerisée habituelle desséchée.

b. L'anhydride acétique réagit le plus rapidement au début de la réaction, l'anhydride propionique vient ensuite, puis l'anhydride butyrique.

c. Cependant, le triester est obtenu sensiblement au bout du même temps de réaction pour l'un ou l'autre des trois anhydrides. Il est vraisemblable que le début de la réaction est réglé par la diffusion de l'anhydride dans les fibres cellulosiques gonflées de benzène. L'anhydride acétique dont le volume moléculaire est le plus faible, diffuse et réagit le plus rapidement, vient ensuite l'anhydride propionique, puis l'anhydride butyrique. La suite de la réaction est régie par la diffusion en sens inverse de l'acide formé qui, en diluant localement l'anhydride, a tendance à ralentir l'estérification, c'est ce qui a lieu avec l'anhydride acétique par suite de l'insolubilité des acétates de cellulose dans le benzène. Par contre, la solubilisation des propionates et butyrates de cellulose permet à l'estérification de se poursuivre avec une vitesse croissante.

Dans les trois cas, les produits ultimes de la réaction apparaissent, à l'analyse chimique, comme des triesters; cependant la spectrographie infrarouge indique une légère bande OH qui révèle la présence de quelques groupes alcooliques non estérifiés.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) H. STAUDINGER, W. DOHLE et O. HEICH, *J. prakt. Chem.*, 161, 1942, p. 191.

(2) *Makrom. Chem.*, 13, 1954, p. 179.

(3) *Ind. Eng. Chem.*, 13, 1941, p. 369.

(4) *Ind. Eng. Chem. Analyt. Edit.*, 16, 1944, p. 501.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et de Chimie de la Ville de Paris,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation et copolymérisation cationiques de la coumarone.* Note de M. **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation cationique de la coumarone à basse température, en solution dans des hydrocarbures halogénés, a permis de préparer des polymères solubles de très hauts poids moléculaires. On peut aussi obtenir des copolymères avec le styrolène, l'α-méthylstyrolène, l'indène, l'anéthole et les éthers vinyliques.

La coumarone se trouve en mélange avec l'indène, le styrolène et d'autres dérivés oléfiniques dans la fraction de distillation des goudrons de houille de point d'ébullition compris entre 160 et 200°. Cette fraction est traitée par l'acide sulfurique, qui polymérise les monomères en donnant les résines de coumarone industrielles. Celles-ci, en dépit de leur nom, contiennent en réalité de faibles quantités de coumarone (de l'ordre de 10 %) et l'indène est le constituant essentiel du polymère, dont la masse moléculaire est très faible (environ 1000). La polymérisation de la coumarone pure a été très peu étudiée. Kraemer et Spilker (1), puis Stoermer (2) l'ont polymérisée par les acides et ont obtenu des polymères de bas poids moléculaires, solubles dans les solvants usuels. Ils ont, d'autre part, obtenu des polycoumarones insolubles en utilisant des concentrations en acide plus fortes.

Dans une précédente Communication qui décrivait la préparation de hauts polymères et copolymères de l'indène par polymérisation cationique (3), nous avons déjà signalé qu'il était possible d'obtenir des homopolymères solubles de la coumarone de très hauts poids moléculaires ([η] pouvant atteindre 4, masses moléculaires de plusieurs millions). Cette Note précise les conditions nécessaires pour leur obtention, le mode opératoire étant identique à celui indiqué précédemment pour l'indène (3).

La coumarone se polymérise cationiquement plus difficilement que l'indène. Dans le cas de l'amorçage par le tétrachlorure de titane par exemple, la polymérisation ne se produit pas dans le toluène, et la polymérisation dans les solvants chlorés donne des rendements beaucoup plus faibles que dans le cas de l'indène (tableau I).

Tableau I.

Polymérisation par 0,02 mole/l $TiCl_4$, *durant* 15 mn *à* —60°.
Concentration en monomère : 0,43 mole/l.

Solvant.....	Toluène.	Chloroforme.	Chlorure de méthylène.
Rdt (%).....................	0	24	43
[η] (100 ml/g)..............	-	0,61	1,82

Nature et concentration de l'initiateur. — Les catalyseurs cationiques faibles, comme l'éthérate de fluorure de bore et le tétrachlorure d'étain, sont sans action en solution diluée dans les solvants chlorés, alors qu'ils

polymérisent facilement l'indène. Par contre, le tétrachlorure de titane et le fluorure de bore donnent rapidement des polymères de hauts poids moléculaires. Comme dans le cas de l'indène, le fluorure de bore est le plus actif et donne les plus hauts poids moléculaires. Par exemple, une solution de 0,43 mole/l de coumarone dans le chlorure de méthylène à — 72° est polymérisée quantitativement en moins de 5 mn en donnant un polymère de $[\eta] = 3,8$. Nous n'avons pas déterminé dans ce cas l'influence de la concentration en initiateur, mais une trop forte concentration tend à donner des polymères insolubles. Dans le cas du tétrachlorure de titane, la masse moléculaire croît considérablement avec l'augmentation de la concentration en catalyseur (tableau II). Ceci peut être dû à des réactions de branchement résultant d'une attaque cationique des noyaux aromatiques, rendus fortement nucléophiles par suite de la présence des fonctions éther oxyde. Des réactions sur les fonctions éther sont aussi possibles. Pour de très fortes concentrations d'initiateur, un temps de réaction trop long peut même conduire à la formation de polymères tridimensionnels insolubles. Le cas de la coumarone se distingue donc nettement de celui de l'indène, pour lequel la concentration en catalyseur n'avait aucune influence sur la masse moléculaire du polymère.

TABLEAU II.

Polymérisation par $TiCl_4$, *à* —60° *dans le chlorure de méthylène, pendant* 15 mn.
Concentration en monomère : 0,43 mole/l.

Concentration en initiateur (mole/l)	0,01.	0,02.	0,03.
Rdt (%)	9	43	53
$[\eta]$ (100 ml/g)	0,98	1,82	2,30

Durée de la polymérisation. — Le rendement croît linéairement en fonction du temps. La masse moléculaire, constante au début de la réaction, augmente pour des degrés de conversion élevés, probablement par suite de réactions de branchement.

Concentration en monomère. — Le rendement et la masse moléculaire croissent quand la concentration en monomère augmente (tableau III).

TABLEAU III.

Polymérisation par 0,01 mole/l $TiCl_4$, *dans le chlorure de méthylène à* —60°.

Concentration en monomère (mole/l).	Rdt (%).	$[\eta]$ (100 ml/g).
0,43	9	0,98
0,86	18,2	1,69

Influence de la température. — Comme dans le cas de la polymérisation de l'indène, la masse moléculaire croît considérablement quand la température s'abaisse (tableau IV).

TABLEAU IV.

Polymérisation par $TiCl_4$ *dans le chlorure de méthylène.*

Concentration en coumarone : 0,43 mole/l. Durée de la réaction : 15 mn.

Concentration en $TiCl_4$ (mole/l).	Température (°C).	Rdt (%).	[η].
0,01	−15	16	0,27
	−60	9	0,98
	−70	15	1,16
	−90	11	1,68
0,02	−60	43	1,82
	−72	84	3,32

Copolymérisation de la coumarone. — Les résultats sont assez analogues à ceux obtenus dans le cas de la copolymérisation de l'indène (tableau V). On observe un abaissement de la masse moléculaire par rapport à celles des homopolymères.

TABLEAU V.

Copolymérisation de la coumarone à — 72° dans le chlorure de méthylène.

Concentration de chaque monomère : 0,215 mole/l.

2e monomère.	Concentration en catalyseur.	Durée (mn).	Rdt (%).	[η].	Teneur en coumarone du copolymère (%).
Styrolène	0,01 mole/l $TiCl_4$	30	58	0,12	48
α-méthylstyrolène	0,01 »	30	89	0,82	44
Anéthole	0,01 »	5	60	0,79	–
Éther vinylisobutylique	0,01 »	15	43	0,10	2
Indène	0,01 »	5	67	0,285	29
	BF_3	5	100	1,50	50
	0,02 mole/l $SnCl_4$	120	4	–	–

Dans le cas de l'amorçage par le tétrachlorure de titane, l'α-méthylstyrolène et l'anéthole donnent des copolymères de hauts poids moléculaires ([η] environ 0,8) alors que le styrolène et les éthers vinyliques donnent des polymères de beaucoup plus bas poids moléculaires.

Nous avons déjà donné les résultats de la copolymérisation de l'indène avec de faibles quantités de coumarone, en utilisant $TiCl_4$ (3). La copolymérisation par le fluorure de bore donne des rendements plus forts et des masses moléculaires beaucoup plus élevées (tableau V).

(1) KRAEMER et SPILKER, *Ber.*, 23, 1890, p. 78.

(2) STOERMER, *Ann.*, 312, 1900, p. 237.

(3) SIGWALT, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Moscou, juin 1960 (*J. Pol. Sc.*, sous presse).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *La pyrolyse induite du pentane et l'émission lumineuse provenant de la réaction consommant l'oxygène.* Note (*) de Mlle **Monique Lefebvre** et M. **Michel Lucquin**, présentée par M. Paul Pascal.

L'« effet de pyrolyse » induit par un mécanisme d'oxydation de basse température est bien moins important que celui initié par un mécanisme de haute température. Cet effet mesuré par absorption infrarouge est nettement en retard par rapport à l'émission lumineuse provenant de la réaction consommant l'oxygène.

Dans une précédente publication ([1]), nous avons montré que de petites quantités d'oxygène se trouvant dans un milieu hydrocarboné gazeux peuvent réagir suivant deux mécanismes, l'existence de l'un ou de l'autre de ces mécanismes dépendant de la température à laquelle est faite l'expérience. L'établissement des « limites réactionnelles » permet de mettre successivement en évidence quand on élève la température un mécanisme de basse température qui se manifeste à partir de 290°C pour un mélange contenant 1 % d'oxygène dans le pentane, une superposition des mécanismes de basse et de haute température et enfin un mécanisme de haute température qui n'est pas limité du côté des hautes températures.

Nous avons voulu savoir si le mécanisme de basse température était lié, lui aussi, à une pyrolyse induite comme c'est le cas du mécanisme de haute température. Il était donc intéressant de situer dans le temps les positions relatives de l'émission lumineuse observée précédemment et de la pyrolyse induite.

Pour effectuer cette étude nous utilisons deux méthodes : l'enregistrement de la lumière émise par la réaction d'oxydation a été décrit plusieurs fois par ailleurs; une technique d'absorption infrarouge très simplifiée permet de suivre approximativement l'accumulation des produits de la pyrolyse.

L'analyse par absorption infrarouge des produits de l'oxydation et de la combustion des hydrocarbures nécessite habituellement des fractionnements préalables étant donné la complexité des mélanges obtenus. Dans le cas de notre mélange contenant 1 % d'oxygène, la mesure globale des hydrocarbures éthyléniques provenant de la pyrolyse est possible sans séparation préalable. Nous avons en effet constaté que la quantité des produits oxygénés formés est suffisamment faible et répartie entre suffisamment de composés différents, pour ne pas apparaître sur les spectres.

Comme nous voulons suivre globalement la réaction de pyrolyse, nous nous contentons de mesurer la hauteur du seul pic (920 cm^{-1}) du spectre du pentane qui varie avec nos différentes conditions expérimentales. Cette variation est due à l'absorption des éthyléniques résultant de la pyrolyse qui vient se superposer à celle du pentane considérée comme constante en première approximation.

La méthode utilisée est la méthode statique. Une partie du mélange réactionnel est trempé directement dans la cuve à absorption à infrarouge de 5 cm de longueur, à des intervalles de temps variables après l'introduction des gaz dans le réacteur. Pour éviter certaines fluctuations expérimentales, nous ne mesurons pas la variation absolue du pic 920 cm^{-1} mais sa différence Δh avec un pic voisin (750 cm^{-1}) insensible à la variation de nos conditions expérimentales et mesuré sur le même enregistrement. Δh peut être positif, négatif ou égal à zéro.

Sur la figure 1 est représenté l'effet de pyrolyse Δh en fonction de la température du réacteur. La pression du mélange est de 300 mm Hg. On observe nettement l'influence du mécanisme de haute température puis

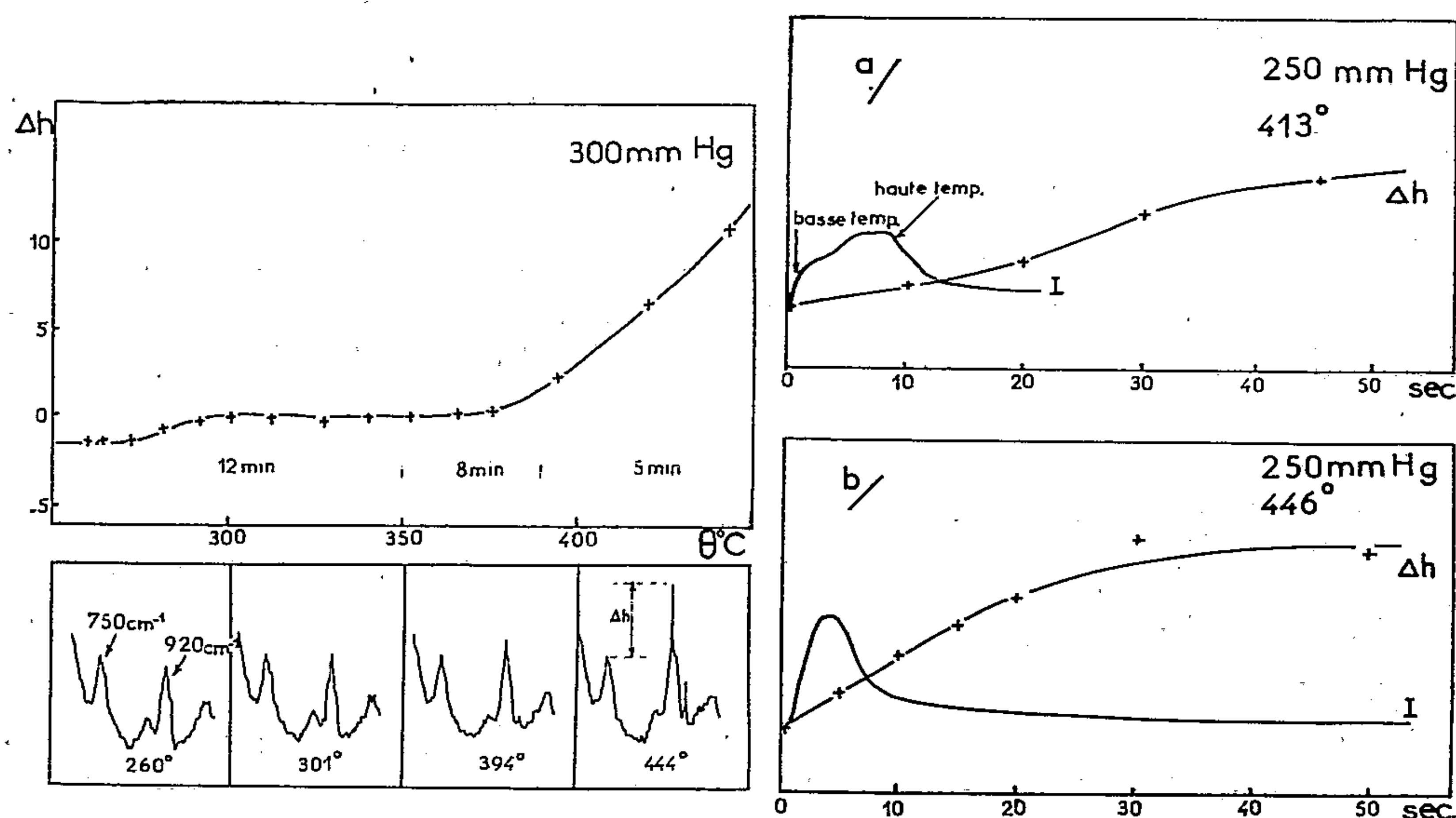


Fig. 1. Fig. 2.

entre 290 et 370°C un effet beaucoup plus faible lié au mécanisme de basse température et à la superposition des deux mécanismes. Les temps auxquels sont effectuées les trempes sont indiqués sur cette figure. On peut pratiquement considérer que dans ces conditions la réaction est terminée. Néanmoins, pour une étude plus précise nous devrions tenir compte d'une très légère variation de Δh qui peut se continuer pendant un temps assez long.

L'effet de pyrolyse induite par un mécanisme de basse température est donc nettement mis en évidence. Il faut cependant noter que son importance varie assez sensiblement d'une série d'expériences à une autre et qu'il semble favorisé par des essais effectués préalablement à plus haute température. Une initiation des chaînes de pyrolyse à la paroi semble donc probable comme cela a déjà été montré à plus haute température.

Sur la figure 1 nous avons aussi reproduit quelques spectres d'absorption infrarouge correspondant à des expériences effectués à différentes températures.

Sur la figure 2 *a*, sont représentés les enregistrements de l'émission lumineuse et de l'effet de pyrolyse Δh obtenus à 413°C et à la pression de 250 mm Hg. Il s'agit d'un domaine où il y a superposition des mécanismes de basse et de haute température. On observe nettement sur l'enregistrement lumineux le mécanisme de basse température qui se produit sans période d'induction, puis le mécanisme de haute température.

L'effet de pyrolyse ne devient notable qu'après la disparition presque complète de l'émission lumineuse et semble présenter une période d'induction. De cette constatation il résulte que l'accumulation des éthyléniques provenant de la pyrolyse du pentane ne se produit d'une manière notable que dans les dernières étapes de la réaction d'oxydation. À la concentration de 1 % d'oxygène, concentration relativement importante pour une pyrolyse induite, on ne peut donc pas conclure que chaque molécule d'oxygène est à l'origine d'une chaîne de pyrolyse.

Sur la figure 2 *b*, sont représentés les enregistrements de l'émission lumineuse et de l'effet de pyrolyse Δh obtenus à 446°C et à la pression de 250 mm Hg. Dans ces conditions expérimentales il n'y a plus de mécanisme de basse température, la période d'induction de l'émission lumineuse est pratiquement nulle et celle de l'effet de pyrolyse peu marquée. Néanmoins on remarque encore que cet effet ne devient notable qu'après la disparition de la plus grande partie de l'émission lumineuse, c'est-à-dire dans les dernières étapes de la réaction lente d'oxydation.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) M. LUCQUIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 854.

(*Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'influence de la dispersion dans l'extinction de la détonation du mélange stœchiométrique méthane-oxygène par le bitartrate de potassium finement pulvérisé.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Dumont, Jean Combourieu, Ralph Delbourgo** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Un minimum de dispersion est nécessaire pour obtenir l'extinction d'une détonation avec une quantité minimale de substance. Au-delà de cette dispersion la densité du nuage extincteur diminue et les quantités nécessaires sont plus élevées. La densité moyenne à l'extinction, exprimée en surface de la poudre par unité de volume du nuage à l'extinction, tend vers une limite. L'extinction procède toujours par un ralentissement de la vitesse coïncidant avec un refroidissement des gaz et une diminution de la luminosité du phénomène enregistré.

Des travaux antérieurs ([1]), ([2]) ont permis de montrer que le bitartrate de potassium était un bon inhibiteur des phénomènes de combustion et en particulier de la propagation des déflagrations et des détonations. Nous avons étudié systématiquement l'influence de la dispersion du nuage inhibiteur sur la détonation, à la pression atmosphérique, du mélange $CH_4 + 2O_2$ dont la vitesse est connue (environ 2 300 m/s). Le tube de combustion est en « plexiglass » et fretté par un tube de « polyvinyle » de 16 mm de diamètre intérieur. Il est placé verticalement et constitué de deux parties séparées par une tirette horizontale située à 2 m de l'extrémité inférieure où a lieu l'inflammation; la longueur du tube au-dessus de la tirette est de 40 cm. En tous autres points ce dispositif est analogue à celui déjà décrit. Il présente l'avantage de résister à la détonation alors qu'un tube de verre est détruit à chaque expérience. Les conditions se trouvent ainsi mieux définies et parfaitement reproductibles.

Un relais placé sur le trajet de synchronisation du dispositif d'ouverture de la tirette et de la mise à feu permet d'introduire un retard déterminé entre ces deux phases de l'expérience et d'agir par conséquent sur la hauteur de chute, c'est-à-dire sur la dispersion du nuage inhibiteur.

Le tableau ci-joint résume les résultats obtenus avec du bitartrate de potassium en grains de dimensions inférieures à 10 μ, dont le rayon moyen est d'environ 3,25 μ et dont la surface spécifique est $S = 4\,680\ cm^2/g$:

t (s)....	0	0,15	0,2	0,3	0,4	0,48	0,5	0,6
m (g)...	2,015	0,510	0,675	1,050	1,320	1,590	1,640	1,970
n.......	10,2	2,59	3,43	5,33	6,70	8,07	8,32	10,0
Σ (cm^2)..	9 430	2 390	3 160	4 910	6 180	7 440	7 680	9 220
h (cm)..	–	10	14	24	37	51	54	68
ν.......	–	1,29	1,22	1,01	0,901	0,787	0,767	0,732
σ.......	–	119	112	101	83	73	71	68

Dans ce tableau : m exprime la masse extinctrice; n le nombre de millimoles de poudre contenues dans le tube; Σ la surface extinctrice ($S \times m$);

h la hauteur de chute; ν le nombre de millimoles par centimètre carré; σ la densité extinctrice moyenne exprimée en surface de poudre par unité de volume du nuage à l'extinction (cm^2/ml).

On voit que la masse extinctrice minimale est obtenue pour 0,15 s de retard, ce qui correspond à une hauteur de chute de 10 cm. La masse croît régulièrement lorsque la dispersion augmente. Cependant pour un retard nul, la quantité nécessaire est plus grande, la dispersion étant nulle. La densité extinctrice moyenne σ tend vers une limite.

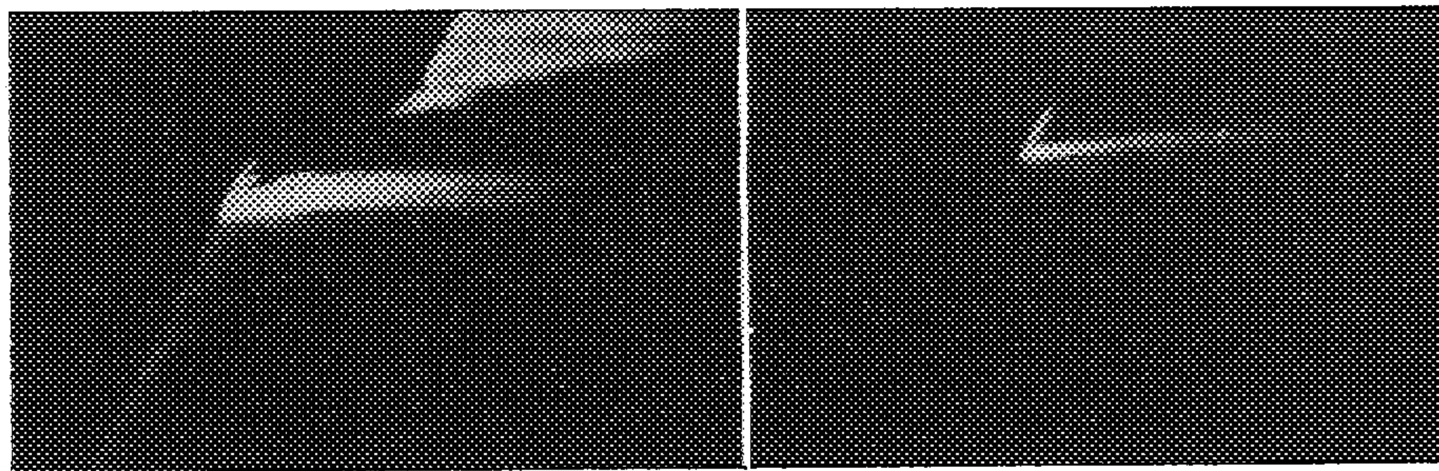


Fig. 1. Fig. 2.

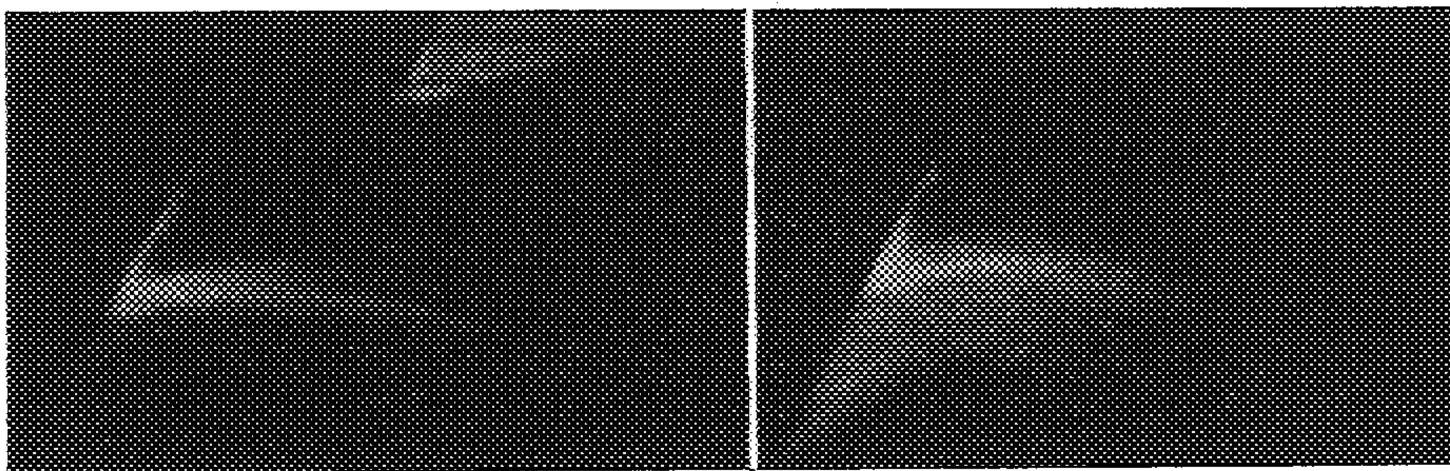


Fig. 3. Fig. 4.

Quelques enregistrements photographiques obtenus au tambour tournant sont donnés sur les figures 1, 2, 3 et 4. En abscisse est porté le temps et en ordonnée l'espace. Les figures 1 et 2 sont relatives à la détonation du mélange $CH_4 + 2O_2$, la première avec 1 040 mg de bitartrate, l'autre avec 1 050 mg. On observe nettement le point de rencontre du front de détonation avec le nuage de poudre, la hauteur de chute correspondant bien au retard introduit (ici 0,3 s). La dispersion des quantités extinctrices minimales a été enregistrée au tambour tournant en éclairant latéralement le nuage de poudre. Au point de rencontre on observe une forte luminosité — qui pourrait être due à l'ion K^+ — puis un net ralentissement de l'onde en même temps que la luminosité diminue (par exemple par un effet de refroidissement). Pour 1 040 mg (quantité inférieure à celle nécessaire à l'extinction) la flamme dépasse le niveau de la tirette (partie supérieure

droite de l'enregistrement), puis s'accélère pour reformer l'onde explosive. Avec 1 050 mg l'extinction se produit immédiatement, précédée par le ralentissement. On constate que l'extinction se produit à la partie supérieure du nuage; il faut donc que la flamme traverse une grande partie de celui-ci pour rencontrer les grains les plus fins qui se trouvent à la partie supérieure, les grains les plus gros tombant plus rapidement.

Les figures 3 et 4 sont analogues, mais relatives à un retard plus grand (0,4 s) et la luminosité apparaît plus tôt dans l'enregistrement. On observe la même suite de phénomènes.

En conclusion le processus de l'extinction est donc bien reproductible dans ces conditions expérimentales. On peut supposer qu'il procède en dissociant l'onde de combustion et l'onde de choc, provoquant un ralentissement de la flamme ainsi qu'un abaissement de la température, l'un pouvant être la cause ou la conséquence de l'autre. La dispersion favorise l'inhibition à condition que la densité du nuage extincteur se trouve suffisante. On peut envisager pour le mécanisme de cette inhibition un phénomène thermique ainsi qu'une désactivation des centres actifs.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) R. Bouchet et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1861.

(2) P. Laffitte et R. Bouchet, *VIIth Symposium (International) on Combustion*, Butterworths Publ., London, 1959, p. 504.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la transformation par chauffage du monofluorophosphate de strontium en fluorapatite.* Note (*) de MM. VU QUANG KINH et GÉRARD MONTEL, présentée par M. Georges Chaudron.

Le chauffage du monofluorophosphate de strontium hydraté donne naissance au sel anhydre. Celui-ci se décompose à plus haute température mais la vapeur d'eau intervient dans les réactions. La fluorapatite se forme en atmosphère sèche.

Dans une Note précédente (1) nous avons étudié la décomposition thermique du monofluorophosphate de calcium hydraté. Le monofluorophosphate de strontium hydraté $SrPO_3F, H_2O$ se prépare de la même façon que le sel de calcium correspondant (1). On voit, sur les figures 1 et 2, son diagramme de rayons X (cliché I) et son spectre d'absorption infrarouge (spectre I) : ce dernier correspond bien à celui qu'a obtenu Corbridge (2).

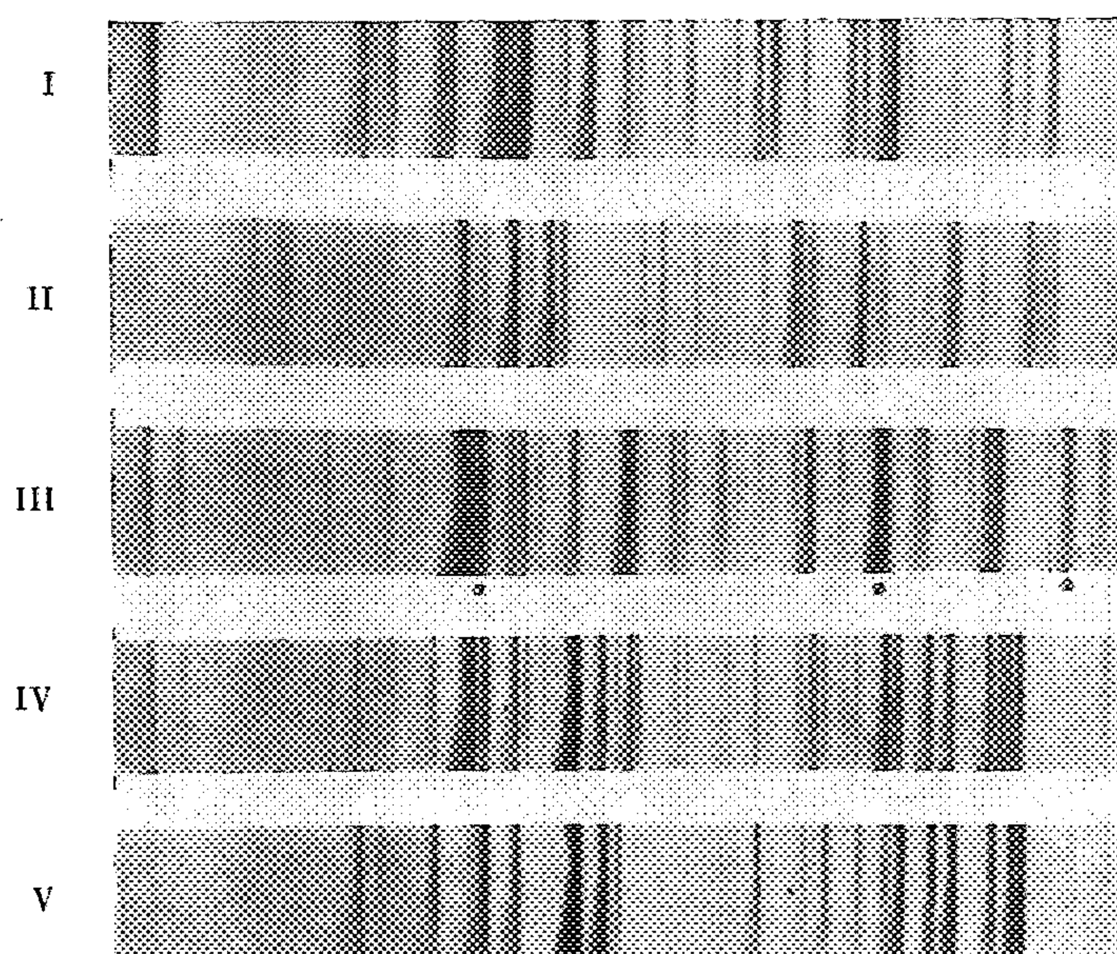
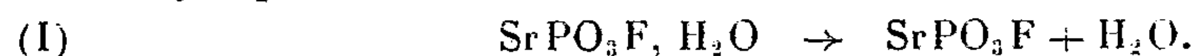


Fig. 1. — Clichés de rayons X des monofluorophosphates de strontium (I) et (II) et de leurs produits de décomposition (III) et (IV) (raies pointées : fluorure de strontium). (V) : fluorapatite strontique pure.

La thermopesée montre que la déshydratation de ce sel commence vers 90° et se termine vers 150° (*fig.* 3, courbes I et II). On obtient le monofluorophosphate de strontium anhydre (*fig.* 1, cliché II), pratiquement stable jusqu'à 460° :

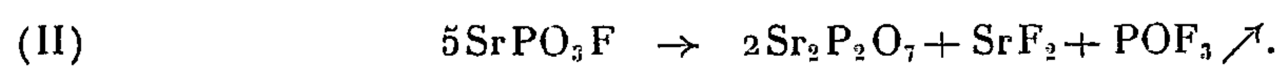


(I) $$SrPO_3F, H_2O \rightarrow SrPO_3F + H_2O.$$

Nous avons identifié ce sel anhydre par l'analyse chimique et par son spectre d'absorption infrarouge. Ce dernier (*fig.* 2, spectre II) présente les bandes caractéristiques des monofluorophosphates (2).

Chauffé au-dessus de 460°, ce sel anhydre se décompose : mais les phénomèmes sont très sensibles à l'action de la vapeur d'eau :

1° *En atmosphère sèche*, on observe d'abord, entre 460 et 550° une perte de poids correspondant à l'équation (II) (*fig.* 3, courbe I) :



(II) $5SrPO_3F \rightarrow 2Sr_2P_2O_7 + SrF_2 + POF_3 \nearrow$.

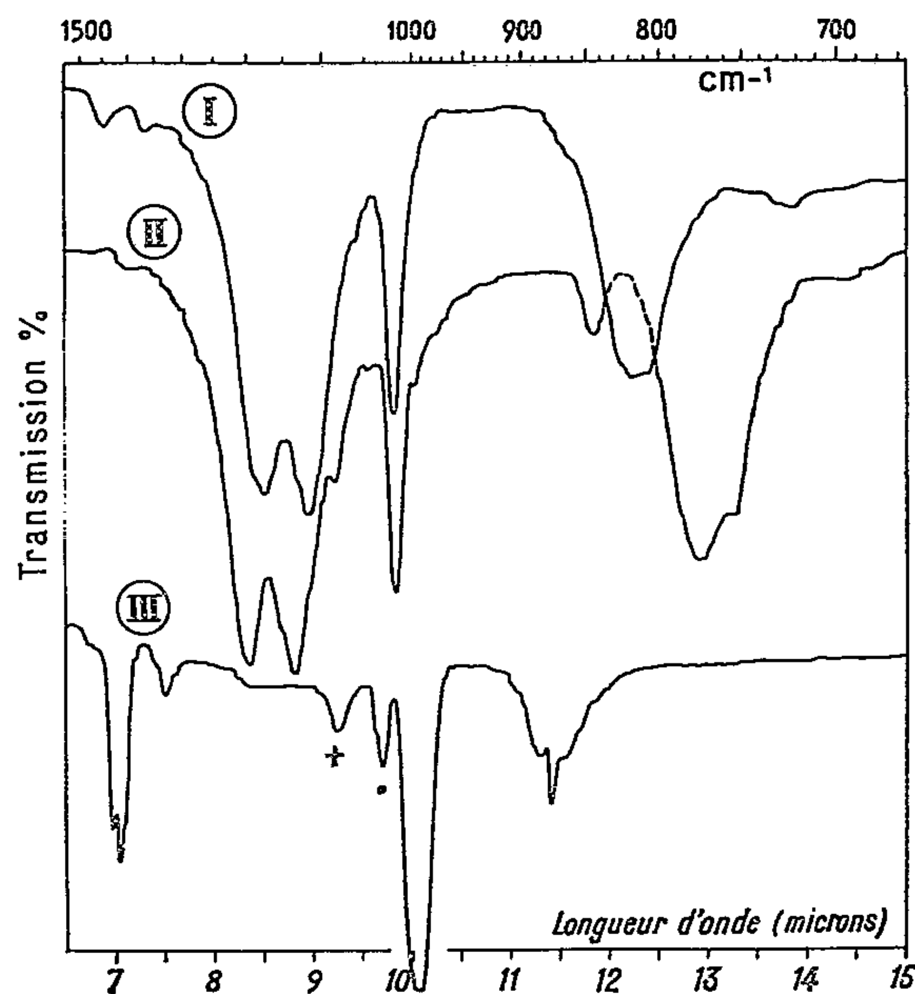


Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouge des monofluorophosphates de strontium (I) et (II) et de l'oxyfluorure de phosphore (III) (bandes pointées : ●, SiF_4; +, impureté non identifiée).

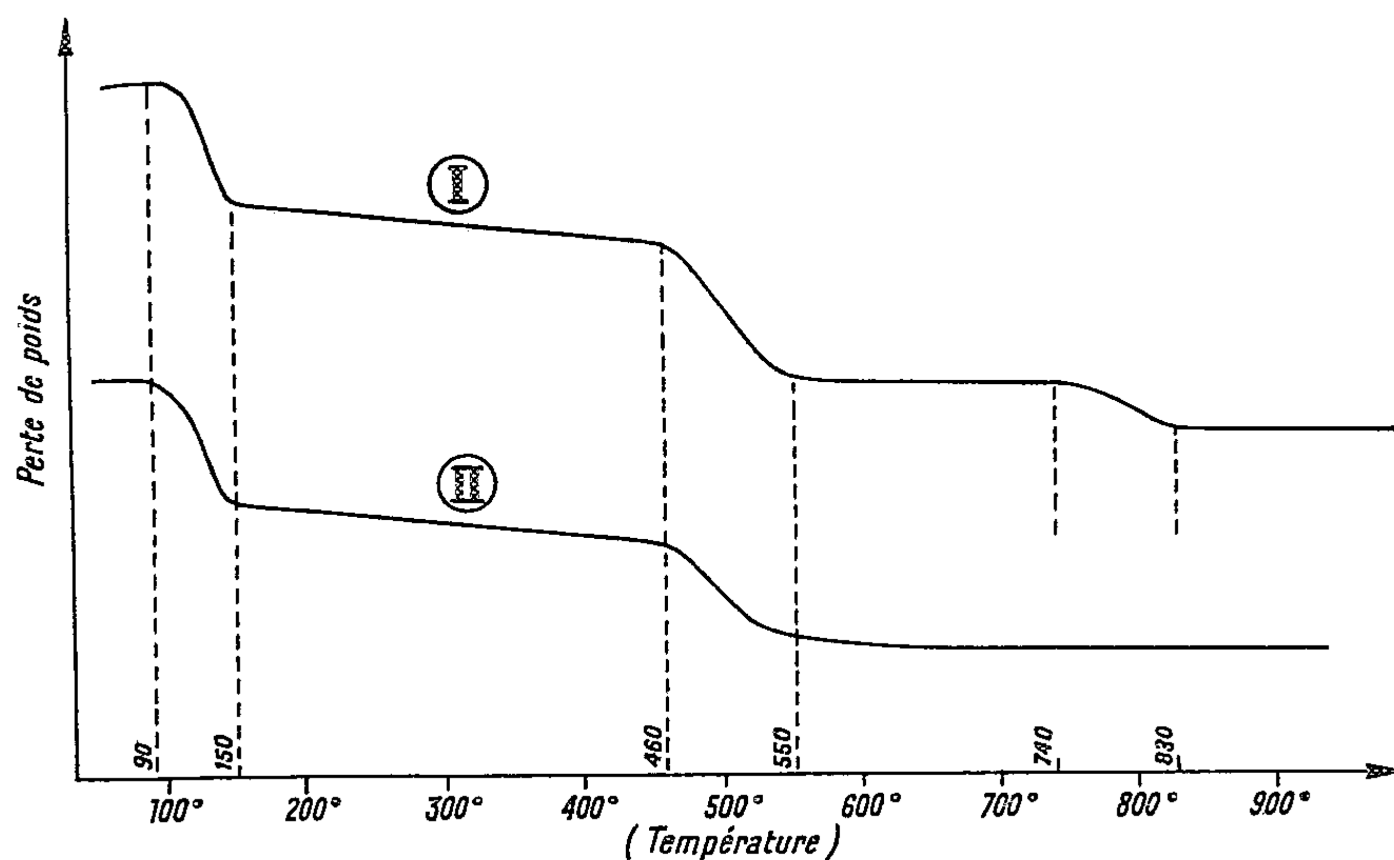
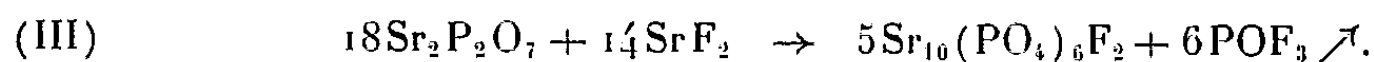


Fig. 3. — Courbes de thermopesée.

Nous avons identifié l'oxyfluorure de phosphore par son spectre d'absorption infrarouge (*fig.* 2, spectre III) ([3]), le pyrophosphate et le fluorure de strontium, par diffraction des rayons X (*fig.* 1, cliché III) ([4]). On remarque

que le pyrophosphate apparaît vers 550° sous sa forme α bien que le domaine de stabilité de cette forme se trouve au-dessus de 750° (5), (6). Nous avons signalé une stabilisation analogue dans le cas du sel de calcium (1).

Vers 800°, le pyrophosphate et le fluorure de strontium réagissent suivant l'équation (III) :



$$\text{(III)} \qquad 18\,Sr_2P_2O_7 + 14\,SrF_2 \rightarrow 5\,Sr_{10}(PO_4)_6F_2 + 6\,POF_3 \nearrow.$$

Nous avons identifié POF_3 par son spectre d'absorption infrarouge (*fig.* 2, spectre III). Cette réaction (III) est analogue à celle qui a été mise en évidence par l'un de nous dans le cas des sels de calcium (7). On obtient finalement un mélange de fluorapatite et de pyrophosphate de strontium α (*fig.* 1, cliché IV) :



$$\text{(IV)} \qquad 14\,SrPO_3F \rightarrow 2\,Sr_2P_2O_7 + Sr_{10}(PO_4)_6F_2 + 4\,POF_3 \nearrow.$$

2° *En atmosphère humide*, on ne distingue plus qu'une perte de poids au-dessus de 460° (*fig.* 3, courbe II) : dans ce cas, en effet, la vapeur d'eau intervient : on obtient du pyrophosphate α et du gaz fluorhydrique :



$$\text{(V)} \qquad 2\,SrPO_3F + H_2O \rightarrow Sr_2P_2O_7 + 2\,HF.$$

Il ne se forme pas de fluorure de strontium : la formation d'apatite n'a donc pas lieu.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) V. Q. Kinh et G. Montel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 117.
(2) D. E. C. Corbridge et E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4555.
(3) H. S. Gutowsky et A. D. Liehr, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1652.
(4) R. C. Ropp, M. A. Aia, C. W. W. Hoffman, J. J. Veleker et R. W. Mooney, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 1163.
(5) P. W. Ranby, D. H. Mash et S. T. Henderson, *Brit. J. Appl. Phys.*, 6e suppl., n° 4, 1955, p. S 18.
(6) R. W. Mooney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 826.
(7) G. Montel et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 318; G. Montel, *Thèse de Doctorat*, Paris, octobre 1956, p. 42; *Ann. Chim.*, 13e série, 3, 1958, p. 313.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, Vitry et École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des halogénoacétates d'alcoyle sur la pipéridine : cas des chloroacétates de méthyle.* Note (*) de Mme **Yvette Ursy** et M. **Marcel Paty**, présentée par M. Marcel Delépine.

A la température ordinaire et en milieu éthéré anhydre, la pipéridine se comporte vis-à-vis des halogénoacétates d'alcoyle tantôt à la façon normale d'une amine secondaire, tantôt de façon différente, suivant la mobilité des atomes d'halogène, et suivant les proportions des corps réagissants.

En mettant en présence à la température ordinaire dans l'éther anhydre la pipéridine et les différents chloroacétates de méthyle, nous avons observé les faits suivants :

Quel que soit l'ester, il y a toujours formation de chlorhydrate de pipéridine (aiguilles, de l'éther, F 244°C). La masse de celui-ci est particulièrement forte avec le monochloroacétate, ce qui peut s'expliquer par la grande mobilité du chlore du groupement chlorométhyle. Par contre, les deux chlores du dichloroacétate sont très peu réagissants vis-à-vis de la pipéridine, sauf si celle-ci est en fort excès. Quant aux trois chlores du trichloroacétate, leur réactivité propre est assez faible, et, quelles que soient les proportions relatives d'ester et de pipéridine, on obtient toujours sensiblement la même faible quantité de chlorhydrate.

Après séparation du chlorhydrate par filtration, la majeure partie de l'éther a été distillée à la pression ordinaire, et le reste chassé par évaporation sous vide. Nous avons alors constaté ce qui suit :

1. *Dans le cas du monochloroacétate de méthyle*, le résidu était constitué uniquement par des produits liquides que nous avons séparés par distillation sous pression réduite : à côté d'un peu d'ester n'ayant pas réagi qui passe en tête, et d'un résidu visqueux indistillable, nous avons obtenu essentiellement un liquide incolore, $\acute{E}_{23}$ 92-93°; n_D^{20} 1,4559; d_4^{20} 1,0103. Nous l'avons identifié comme étant le *pipéridino*-N-*acétate de méthyle*. Celui-ci avait déjà été préparé par Wedekind ([1]) qui l'avait simplement décrit comme une huile É 205-207°.

Sa saponification par une solution aqueuse de soude a donné le *pipéridino* N-*acétate de sodium* (prismes, F 280°); en traitant celui-ci par la quantité d'acide chlorhydrique juste calculée pour décomposer le sel, sans former le chlorhydrate, nous avons isolé l'*acide pipéridino* N-*acétique* (aiguilles fines du chloroforme, F 214-216°); il donne un chlorhydrate (fines aiguilles de l'éther, F 217°). Cet acide avait été préparé par différents auteurs ([2]).

Quand on opère avec un excès d'ester par rapport à la pipéridine, la réaction est ralentie et la quantité de pipéridino N-acétate de méthyle est plus faible. Au contraire, avec un excès de pipéridine, la presque totalité du chloroacétate est transformée en pipéridino N-acétate de méthyle. Mais dans aucun cas, nous n'avons pu déceler l'amide

$C_5H_{10}N—CO—CH_2Cl$ qui serait le produit normal de l'action d'un ester sur une amine secondaire.

La réaction principale est donc :



$$2C_5H_{10}NH + CH_2Cl-COOCH_3 \rightarrow C_5H_{10}NH,ClH + C_5H_{10}N-CH_2-COOCH_3.$$

2. *Dans le cas du dichloroacétate de méthyle*, le produit principal est un corps cristallisé, insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'acétone et l'éthanol, F 51°. Par hydrolyse en milieu aqueux chlorhydrique, il donne de l'acide dichloroacétique et du chlorhydrate de pipéridine. Ce composé est donc la N-*dichloroacétylpipéridine*, résultant de l'action normale de l'ester sur l'amine secondaire qu'est la pipéridine.

Quelles que soient les proportions relatives de pipéridine et de dichloroacétate de méthyle, le seul produit stable, autre que le chlorhydrate de pipéridine, est cette amide résultant de la réaction



$$C_5H_{10}NH + CHCl_2-COOCH_3 \rightarrow C_5H_{10}N-CO-CHCl_2 + CH_3-OH.$$

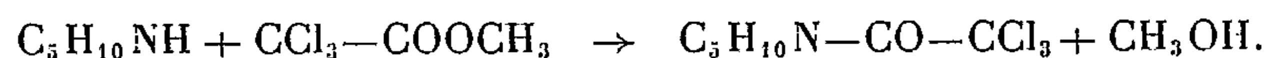
Il n'a pas été possible de mettre en évidence le méthanol ainsi formé, qui doit intervenir dans des réactions secondaires complexes donnant lieu à la formation des résidus visqueux impurifiables obtenus.

La N-dichloroacétylpipéridine n'ayant jamais encore été préparée, nous avons complété son étude par une cryoscopie dans le cyclohexane (M trouvée = 200; M calculée = 197) et par une analyse élémentaire complète : $C_7H_{11}ONCl_2$, calculé %, C 42,85; H 5,61; O 8,16; N 7,14; Cl 36,22; trouvé %, C 42,96; H 5,85; O 8,62; N 7,07; Cl 35,91.

3. *Dans le cas du trichloroacétate de méthyle*, suivant les proportions relatives d'ester et de pipéridine, le produit principal de la réaction n'est pas le même :

a. En quantités équimoléculaires, ou avec un excès d'ester, il se forme surtout, à côté d'une faible quantité de chlorhydrate de pipéridine, de la N-*trichloroacétylpipéridine*. C'est un solide cristallisé insoluble dans l'eau, très soluble dans l'acétone et l'alcool, F 45°. Elle avait déjà été préparée par Franchimont et Taverne ([3]); nous avons vérifié sa constitution par hydrolyse en milieu aqueux chlorhydrique (qui conduit à l'acide trichloroacétique et au chlorhydrate de pipéridine), par cryoscopie dans le cyclohexane (M trouvée = 232,7; M calculée = 230,5), et par une analyse élémentaire : $C_7H_{10}ONCl_3$, calculé %, C 36,44; H 4,34; O 6,94; N 6,07; Cl 46,20; trouvé %, C 36,33; H 4,55; O 7,70; N 6,09; Cl 45,30.

Dans ces conditions, la réaction principale est donc l'action normale d'un ester sur une amine secondaire :



$$C_5H_{10}NH + CCl_3-COOCH_3 \rightarrow C_5H_{10}N-CO-CCl_3 + CH_3OH.$$

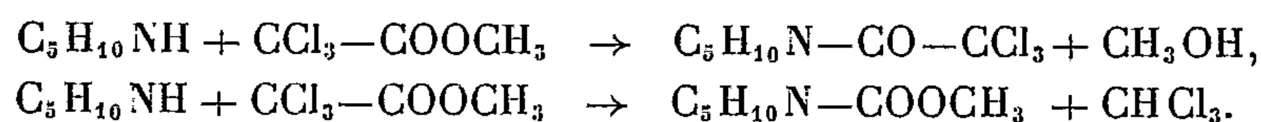
Là encore, le méthanol n'a pu être mis en évidence, pour la même raison que dans le cas précédent.

b. Avec un excès de pipéridine par rapport à l'ester, à côté de la même faible quantité de chlorhydrate de pipéridine, le principal produit isolable est un liquide incolore, ne renfermant pas de chlore, $É_2$ 55-57°; $É_{24}$ 95-95,5°; n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 1,053. Nous avons pu l'identifier comme étant le *pipéridino* N-*carboxylate de méthyle*, qui avait déjà été obtenu par Schotten (4), comme un liquide à odeur faible, insoluble dans l'eau, É 201°.

Nous avons vérifié sa constitution par une saponification par la soude en milieu aqueux, qui conduit au carbonate de sodium et à la N-méthylpipéridine; par un dosage de platine sur son chloroplatinate (cristaux jaune orangé, F 176°) : Pt, calculé, 28,02 %; trouvé, 27,60 %; par une cryoscopie dans le cyclohexane : M calculée, 143; trouvée, 142; par une analyse élémentaire : $C_7H_{13}O_2N$, calculée % C 58,74; H 9,09; O 22,37; N 9,79; trouvé %, C 58,82; H 9,09; O 22,57; N 10,03.

Du résidu de la distillation, on extrait une quantité non négligeable de N-trichloroacétylpipéridine, dont l'importance varie en sens inverse de la quantité de pipéridino N-carboxylate de méthyle; cette dernière est d'autant plus forte que l'excès de pipéridine par rapport au trichloroacétate de méthyle est plus grand.

Le mélange réactionnel est donc le siège des deux réactions :



$$C_5H_{10}NH + CCl_3-COOCH_3 \rightarrow C_5H_{10}N-CO-CCl_3 + CH_3OH,$$
$$C_5H_{10}NH + CCl_3-COOCH_3 \rightarrow C_5H_{10}N-COOCH_3 + CHCl_3.$$

Si le méthanol n'a pu être mis en évidence dans ce cas encore, le chloroforme a pu être décelé grâce à son odeur, bien que, ainsi que l'ont montré Busz et Kekulé (5) et Ahrens (6), il soit susceptible de réagir avec la pipéridine, soit tout seul, soit en présence de potasse.

Cette dernière réaction est d'ailleurs confirmée par l'étude poursuivie actuellement sur l'action des autres halogénoacétates de méthyle sur la pipéridine et sur d'autres composés hétérocycliques analogues, étude qui fera l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) WEDEKIND, *Ber. der Deutsch. chem. Ges.*, 35, 1902, p. 182.

(2) KRAUT, *Liebigs Ann. Chem.*, 157, p. 66; HAMILTON et ADAMS, *Amer. Chem. Soc.*, 50, 1916, p. 2260-2263; BISCHOFF, *Ber. der Deutsch. chem. Ges.*, 31, 1898, p. 284; LEY, *Ber. der Deutsch. chem. Ges.*, 42, 1909, p. 367.

(3) FRANCHIMONT et TAVERNE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 15, 1896, p. 70.

(4) SCHOTTEN, *Ber. der Deutsch. chem. Ges.*, 16, 1883, p. 647.

(5) BUSZ et KEKULE, *Ber. der Deutsch. chem. Ges.*, 20, 1887, p. 3247.

(6) AHRENS, *Ber. der Deutsch. chem. Ges.*, 27, 1894, p. 2090.

(*Faculté des Sciences, Chimie P. C. B., Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Essais de condensation de l'oxyde d'éthylène et de l'éthylène-imine avec le vératrole.* Note (*) de MM. **Claude Viel** et **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ces essais n'ont pas conduit à une méthode simple de préparation de l'homovératrylamine, car la déméthylation de l'éther phénolique s'effectue plus facilement que la condensation de Friedel et Crafts et modifie l'orientation des réactions. Étude des produits formés.

Poursuivant nos recherches ([1]) en vue de la mise au point d'une bonne préparation de la β-(diméthoxy-3.4 phényl) éthylamine (homovératrylamine), matière première fondamentale pour de nombreuses synthèses d'alcaloïdes isoquinoléiques, nous nous sommes proposé d'étudier les réactions de condensation de l'oxyde d'éthylène et de l'éthylène-imine avec le vératrole. On pouvait espérer obtenir ainsi l'amine envisagée, en trois étapes seulement à partir de produits commerciaux.

En effet, la condensation de l'éthylène-imine avec des composés aromatiques a été réalisée par Braz ([2]), en 1952, entre 120 et 180°, en présence de chlorure d'aluminium. Dans le cas du benzène, vers 130°, la réaction donne de la β-phényléthylamine avec un rendement de 60 %. L'éthylbenzène fournit un mélange de β-(éthylphényl) éthylamines isomères; mais déjà à 100°, l'anisole réagit de façon plus complexe : à côté de la β-(méthoxy-4 phényl) éthylamine, on isole l'éther β-aminoéthylique du phénol, provenant d'une déméthylation de l'anisole et d'une condensation de l'éthylène-imine avec le phénol formé, réaction déjà signalée par Clapp ([3]).

Nos essais en présence d'oxyde d'éthylène ayant indiqué une fragilité du vératrole, vis-à-vis de la déméthylation par le chlorure d'aluminium, encore plus grande que celle de l'anisole, ce résultat de Braz montrait la nécessité d'opérer à une température nettement plus basse. Nous avons constaté qu'après 20 h de repos vers 20°, en présence de chlorure d'aluminium et d'éthylène-imine, le vératrole n'est pas déméthylé, mais on n'observe pas non plus de condensation.

Le remplacement du chlorure d'aluminium par du chlorure de zinc, agent de condensation très énergique, n'a entraîné ni déméthylation, ni réaction avec l'éthylène-imine après 5 h à 110°. Cet échec nous a conduits à étudier la condensation du vératrole avec l'oxyde d'éthylène. Cette réaction, en présence de chlorure d'aluminium, avec les carbures aromatiques a fait l'objet de nombreux brevets ([4]) qui ont très insuffisamment précisé les conditions opératoires.

Il semblerait qu'au-dessus de + 10°, la formation d'un diaryléthane l'emporte sur celle du β-aryléthanol envisagé ([4]), ([5]). Colonge et Rochas ([5]) ont décrit, en 1948, des recherches systématiques dans ce domaine et en

ont tiré les conclusions suivantes : le rendement en alcool β-phényléthylique est maximal (45 %) quand on utilise respectivement 10 moles de benzène et 0,9 mole de chlorure d'aluminium pour 1 mole d'oxyde d'éthylène; la température optimale se situe vers 5°; entre 10 et 15°, le rendement en alcool baisse très nettement (30 %) à cause de la formation de quantités notables de diphényléthane *symétrique*.

En transposant cette condensation au cas du vératrole et en modifiant quelque peu les conditions, nous pensions accéder facilement à l'alcool β-(diméthoxy-3.4 phényl) éthylique, et à partir de ce dernier, à l'homovératrylamine. En utilisant d'une part une mole d'oxyde d'éthylène, une mole de catalyseur et 2,5 moles de vératrole, l'excès jouant le rôle de solvant; en effectuant d'autre part la condensation au-dessous de 10°, nous avons obtenu un mélange dont la distillation a permis de séparer quatre fractions.

Sous la pression atmosphérique, au-dessous de 100°, passe une solution aqueuse renfermant environ 0,06 mole de monochlorhydrine du glycol (6 % par rapport à l'oxyde d'éthylène). La deuxième fraction renferme le vératrole récupéré ($É_{15}$ 98-99°). La troisième n'est pas constituée par du diméthoxyphényl-2 éthanol-1, comme on pouvait l'espérer, mais par de l'orthométhoxyphénoxy-2 éthanol-1 $CH_3O_{(1)}—C_6H_4—O_{(2)}.CH_2.CH_2.OH$ (Rdt 20 %) que nous avons identifié au produit déjà connu ([6]) préparé par action de la monochlorhydrine du glycol sur le gaïacol sodé : $É_{20}$ 145-147°; $n_D^{23°,4}$ 1,5420; ester *p*-nitrobenzoïque : $F_{\text{inst. Maquenne}}$ 73,5-74°.

Analyse : $C_{16}H_{15}O_6N$, calculé %, C 60,56; H 4,73; trouvé %, C 60,57; H 4,84.

On obtient enfin environ 8 g d'un liquide ambré, assez mobile, qui distille sous 15 mm entre 203 et 238°, avec début de décomposition, et cristallise partiellement. La masse pâteuse, essorée sur plaque poreuse et lavée avec un peu d'éther de pétrole, fournit 2,38 g d'un solide blanc (Rdt 0,78 %); $F_{\text{inst. Maquenne}}$ 77,5°.

Analyse : $C_{18}H_{22}O_4$, calculé %, C 71,52; H 7,28; trouvé %, C 71,34; H 7,25.

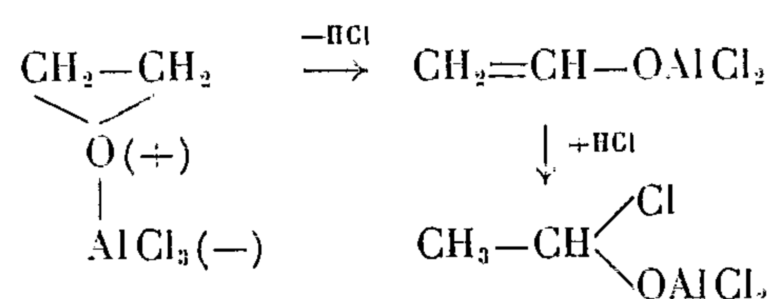
D'après les indications bibliographiques déjà signalées ([4]), ([5]), nous pensions avoir obtenu le tétraméthoxydiphényléthane *symétrique*. Mais ce composé fond à 108-110° ([7]), alors que le point de fusion du bis-(diméthoxy-3.4 phényl)-1.1 éthane est précisément 77-77,5° ([8]). Nous avons tenu à vérifier ce résultat assez surprenant, en identifiant notre sous-produit avec un échantillon de tétraméthoxydiphényl-1.1 éthane préparé par condensation de l'acétal avec le vératrole en milieu sulfurique ([9]). L'identité a été mise en évidence non seulement par les points de fusion, mais aussi par les spectres infrarouges.

On voit que, même à basse température, dans des conditions si douces qu'à peine le tiers de l'oxyde d'éthylène entre en réaction (le vératrole

étant en excès), le produit prédominant résulte d'une déméthylation partielle du diéther phénolique. On ne peut donc espérer obtenir le diméthoxyphényléthanol par la réaction envisagée, et malgré la nécessité d'emploi d'un autoclave volumineux, la méthode moins directe que nous avons précédemment décrite (1) reste encore la meilleure pour la préparation de quantités importantes d'homovératrylamine.

Le présent travail indique cependant que la déméthylation de certains éthers phénoliques par le chlorure d'aluminium est beaucoup plus facile qu'on pouvait le prévoir.

Quant à la formation du bis-(diméthoxy-3'.4' phényl)-1.1 éthane, elle montre que, déjà vers 10°, le complexe (oxyde d'éthylène-chlorure d'aluminium) se transpose en complexe correspondant de l'éthanal.



Ce dernier donne normalement l'éthane disubstitué en 1.1 par une réaction de Baeyer (9) catalysée par le chlorure d'aluminium (10).

(*) Séance du 5 juin 1961.

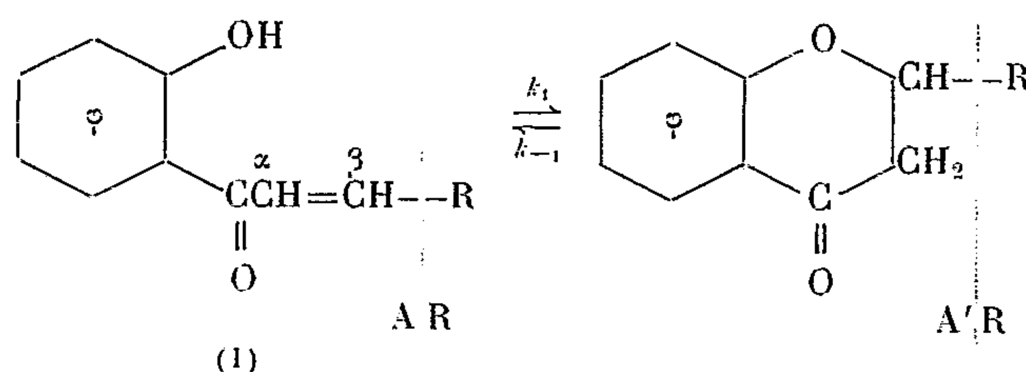
(1) P. RUMPF et C. VIEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 886.
(2) G. I. BRAZ, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 87, 1952, p. 589.
(3) L. B. CLAPP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2584.
(4) *Cf.* R. E. KIRK et D. F. OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2, p. 486-489, *The Interscience* Encyclopedia, New York, 1948.
(5) J. COLONGE et P. ROCHAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 818-829.
(6) W. S. GUMP et E. J. NIKAWITZ, Brevet anglais n° 674072 du 18 juin, 1952; *C. A.*, 48, 1954, p. 723 *b*.
(7) A. R. BATTERSBY et R. BINKS, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2896.
(8) A. ARCOLEO et A. OLIVERIO, *Ann. Chim.* (Rome), 47, 1957, p. 415.
(9) A. BAEYER, *Ber.*, 5, 1872, p. 280 et 1096; J. WEILER, *Ber.*, 7, 1874, p. 1181.
(10) E. E. HARRIS et G. B. FRANKFORTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 3144.

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S. à Bellevue).

CHIMIE ORGANIQNE. — *Étude polarographique de la réaction hydroxychalcone ⇌ chromanone. Influences structurales et mécanisme de la réaction.* Note (*) de MM. **Jean Tirouflet** et **André Corvaisier**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction envisagée est étudiée pour les chalcones obtenues par condensation de l'*o*-hydroxyacétophénone sur divers aldéhydes hétérocycliques en utilisant la première vague de l'*o*-hydroxychalcone. Influence du pH et du motif hétérocyclique sur la limite et la vitesse. Mécanisme de réaction.

Nous avons indiqué précédemment [1] la possibilité d'étudier la réaction (I) par voie polarographique en utilisant la première vague de l'*o*-hydroxychalcone. Cette réaction a été suivie dans toute la zone des pH et pour différents motifs structuraux *hétérocycliques* R pour tenter de dégager l'influence des paramètres physicochimiques et de structure qui influent sur l'équilibre et la cinétique. Il nous est apparu en effet apparu que la recherche des conditions optimales pour l'obtention de la chromanone était restée jusqu'à présent très empirique.



(I)

L'équilibre de la réaction (I) dépend du pH et de la structure.

Pour $1 < pH < 8$ il reste sensiblement invariant avec le pH quelle que soit la nature de R.

Pour $pH > 8$ on note corrélativement deux évolutions :

a. L'équilibre se déplace tout d'abord en faveur de l'hydroxychalcone. Au-delà de pH 13 le pourcentage de *chromanone* est très faible (de l'ordre de 1 %).

b. Corrélativement on observe une décomposition très rapide de l'hydroxychalcone par solvolyse basique.

Ces phénomènes s'interprètent facilement en considérant les différentes réactions consécutives :



Le pourcentage de chalcone à *l'équilibre* est d'autre part fortement influencé par la nature du reste hétérocyclique R.

Pour des pH voisins de la neutralité nous avons observé les valeurs suivantes (R, nature du radical hétérocyclique; h. c., pourcentage d'hydrochalcone à l'équilibre).

R...	Pyrryl.	Furyl.	Thiényl.	Phényl.	Pyridinyl 3, 2 et 4.	Quinoléinyl 2 et 4.
h. c.	85	65	37	10	7 à 3	2 à 3

Cette séquence correspond sensiblement à l'ordre d'*électropositivité* décroissante des différents hétérocycles ([2]). Elle s'interprète normalement en remarquant que, dans la réaction considérée, le motif A est plus électronégatif que le motif A' (l'effet — M du C = O est en effet inopérant en A' par suite de l'absence de conjugaison).

La stabilité relative de AR doit donc croître avec l'électropositivité de R.

Ces résultats sont généralisables pour les modifications structurales sur R. Nous avons pu en effet observer que les chromanones dérivées des nitropyrrolaldéhydes sont beaucoup plus faciles à isoler que celle de l'aldéhyde pyrrolique elle-même.

La *cinétique* de la transformation dépend également du pH et des paramètres chimiques.

Pour tous les composés dérivés d'un hétérocycle *neutre* la courbe $\log k_1 = f(\text{pH})$ est caractéristique d'une catalyse acido-basique avec minimum accentué pour des pH légèrement variables avec R.

En milieu basique neutre ou faiblement acide, k_1 croît dans l'ordre (R variable) :


Pyrryl < furyl < thiényl < phényl.

Ce résultat s'interprète en admettant que le stade déterminant la vitesse de cyclisation est une attaque nucléophile sur C β. Ce mécanisme implique en effet que les substituants électropositifs (+ I, + M) sur ce carbone doivent ralentir l'attaque.

En milieu *acide*, k_1 décroît dans l'ordre :


Pyrrole > thiophène > benzène.

Cet ordre est compatible avec un mécanisme dont le *stade lent* serait la protonisation du carbonyle, car un effet + I apporté sur le carbone β doit favoriser la polarisation du carbonyle.

Les principaux résultats sont résumés dans le tableau suivant (pseudo constante k_1 en sec^{-1}, $c = 10^{-2}$ M, mélange hydroalcoolique à 50 %, à l'ébullition).

R.....	Pyrryl.	Furyl.	Thiényl.	Phényl..
pH min....................	4	2,7	2,7	2,5
$10^5 k_1$ (pH 5,4)...........	2,2	3	7,5	8,3
$10^5 k_1$ (pH 1)..............	(3,6) (*)	-	2,2	1,7

(*) pH 2,6. A pH 1 le produit se décompose.

Pour les chalcones dérivés des pyridinaldéhydes 2 et 4, la courbe $\log k_1 = f(\text{pH})$ est anormale et présente un minimum (pH 4) et un maximum (pH ≃ 1). Ce phénomène est probablement lié à l'équilibre acido-basique.

Ces résultats physicochimiques permettent d'expliquer certaines difficultés rencontrées précédemment pour réaliser la synthèse de certaines chromanones ([1]), ([3]). Leur généralisation doit permettre de prévoir les conditions à respecter pour obtenir ces composés avec les rendements optimaux. Ils permettent également de confirmer l'ordre d'électronégativité des différents hétérocycles.

(*) Séance du 5 juin 1961.

([1]) A. Corvaisier et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1641.

([2]) A. P. Dunlop et F. N. Peters, *The furans*, Reinhold publishing corporation, New York, 1953, p. 27.

([3]) J. Tirouflet et A. Corvaisier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1276; A. Corvaisier, *Thèse ingénieur-docteur*, Dijon (sous presse).

(*Faculté des Sciences, Dijon, Côte-d'Or.*)

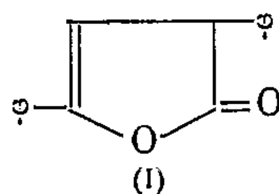
CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques remarques sur les propriétés chimiques du carbène phénacylidène obtenu par décomposition du benzoyldiazométhane.* Note de Mme **Helena Strzelecka** et M. **Michel Simalty-Siemiatycki**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le carbène phénacylidène obtenu par décomposition thermique du benzoyldiazométhane, engendre avec le dibenzoyléthylène cis, le tribenzoylcyclopropane. Au cours de la décomposition catalytique, ce dernier ne se comporte pas comme un carbénophile contrairement à l'acénaphtylène qui engendre une cétone cyclopropanique. Le dibenzoyléthylène trans ainsi que le stilbène trans ne réagissent pas avec le carbène phénacylidène.

Au cours de notre travail nous avons été amenés à rechercher une source de carbènes phénacylidènes qui pourraient prendre naissance dans un milieu autre que celui que nous avons déjà décrit (1). En effet la décomposition thermique ou catalytique des diazocétones constitue une source de carbènes du type acylidénique. C. Grundmann (2) a montré que la décomposition thermique (ébullition dans l'oxyde d'isoamyle) du benzoyldiazométhane conduit à un mélange contenant environ 1 % de tribenzoylcyclopropane (F 217-128°) à côté d'un produit à point de fusion élevé qui n'a pas été caractérisé par l'auteur, et de polymères.

Après 30 mn d'ébullition dans les conditions décrites par Grundmann et grâce à la chromatographie sur colonne d'alumine nous avons pu isoler le dibenzoylcyclopropane (F 220°) avec un rendement de 19 %, après 1 h d'ébullition, le rendement atteint 29 %.

Le produit non étudié par Grundmann est obtenu avec des rendements respectifs de 17,3 et 9 %. Recristallisé dans le nitrobenzène, il fond avec décomposition à 278°; il est identique au α, γ-diphényl β, γ-buténolide (I)



(I)

préparé selon H. Lapworth (3) (point de fusion mélangé et spectre infrarouge) à partir de la benzylidèneacétophénone. La formation du même buténolide a déjà été signalée par K. B. Wiberg et Th. Halton (4) au cours de la décomposition photochimique du benzoyldiazométhane. Tout récemment W. Ried et M. Mengler (5) décrivent la formation de β, γ-buténolides par action des cétènes sur les diazocétones.

Cette recherche préliminaire nous a permis d'étudier la décomposition thermique du benzoyldiazométhane en présence de produits éthyléniques tels que les dibenzoyléthylène cis et trans. La décomposition thermique en présence du premier conduit à la formation du tribenzoylcyclopropane (F 220°) avec un rendement de 27 % par rapport à la diazocétone, ce qui représente une quantité environ trois fois plus élevée du composé cyclopropanique que dans le cas de la décomposition habituelle. Par contre, la

dicétone trans ne joue pas du tout le rôle de carbénophile, le rendement en produit cyclopropanique n'étant pas changé par son addition. Ceci confirme l'hypothèse que nous avons émise antérieurement sur la formation du tribenzoylcyclopropane, sous l'action du benzoylméthylènetriphénylphosphorane sur le bromure de phénacyle ([1]).

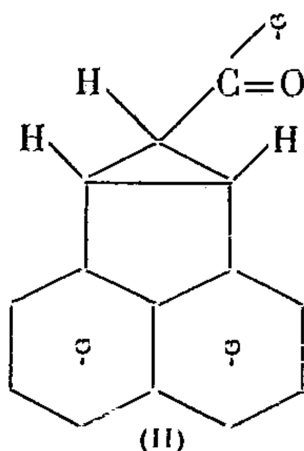
Il paraît évident qu'il provient de la fixation du carbène phénacylidène sur le dibenzoyléthylène cis, l'isomère trans étant inerte, et non de la trimérisation simultanée du carbène. D'autre part, il est assez significatif qu'en présence de différents adjuvants éthyléniques, on n'isole pas de butenolide (I) dans le milieu réactionnel.

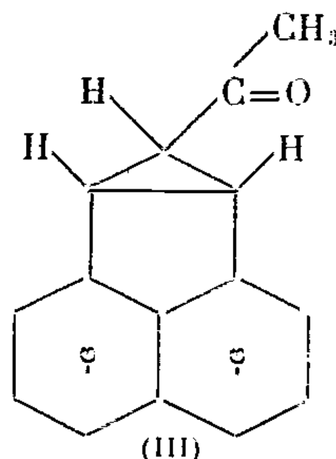
La décomposition catalytique du benzoyldiazométhane présente des différences avec la décomposition thermique. Parmi les catalyseurs de la décomposition de diazocétones l'oxyde de cuivre et le cuivre ont été expérimentés ([2]), ([6]), ([7]), ([8]). Si l'on utilise ces catalyseurs dans des solvants tels que la ligroïne 70-80° ou le cyclohexane, le résultat est sensiblement le même. On isole environ 34 % de dibenzoyléthylène trans et environ 10 % de tribenzoylcyclopropane F 220°, le buténolide n'a pu être caractérisé dans le mélange.

Si la décomposition est effectuée, en présence de cuivre comme catalyseur et de dibenzoyléthylène cis, dans des solvants tels que le benzène, le dioxane ou le cyclohexane, le dérivé cyclopropanique ne se forme pas mais on isole les deux dibenzoyléthylènes; la plus grande partie du dérivé cis se retrouve après la réaction.

En vue de trouver des carbénophiles convenables pour le carbène phénacylidène, nous avons préféré utiliser la décomposition catalytique. En effet, au cours de la décomposition thermique, en présence de composés éthyléniques tels que l'acénaphthylène, déjà utilisé comme carbénophile ([9]), et que nous avons choisi à cause de sa double liaison cis conjuguée, on observe la formation de tribenzoylcyclopropane, et d'un produit d'addition (II), qui se forme avec un rendement d'environ 10 %.

Par contre, la décomposition catalytique sur cuivre dans l'acénaphthylène comme solvant donne, avec un rendement de 55 %, un produit incolore, unique, qui après chromatographie sur colonne d'alumine et recristallisation dans l'éthanol, fond à 194°. Son spectre infrarouge présente, entre autres, des bandes à 871, 1025 et 1666 cm^{-1} Sa 2:4-dinitrophénylhydrazone fond à 225-226°. Sans nous prononcer pour le moment sur sa configuration spatiale, nous lui attribuons la structure (II)





La décomposition effectuée dans des solvants tels que le xylène, le dioxane et l'éther isoamylique, donne des rendements inférieurs (respectivement 45, 30 et 28 %.

Notons en marge de ce travail que l'acénaphtylène pourrait être un bon carbénophile pour les carbènes du type α-cétonique, car nous avons réussi à obtenir, à partir d'acétyldiazométhane, en présence de cuivre, avec un rendement de 15,5 %, le dérivé cyclopropanique (III) fondant à 115°. Son spectre infrarouge présente, entre autres, des bandes à 872, 1029 et 1681 cm^{-1}. Sa 2.4-dinitrophénylhydrazone fond à 223°.

Nous n'avons pas réussi à fixer le carbène phénacylidène sur le trans stilbène, mais on isole avec un rendement de 81 % le dibenzoyléthylène trans.

Ceci nous incite à poursuivre notre étude sur l'action du benzoylméthylènetriphénylphosphorane sur les bromures α-cétoniques.

(1) M. Siemiatycki et H. Strzelecka, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3489.
(2) C. Grundmann, *Ann. der Chemie*, 536, 1938, p. 29.
(3) A. C. Heun et A. Lapworth, *J. Chem. Soc. London*, 85, 1904, p. 1355; M. Robertson et H. Stephen, *Ibid.*, 1931, p. 863; W. Devey et D. J. Tivey, *Ibid.*, 1958, p. 1230.
(4) K. B. Wiberg et Th. Hutton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5367.
(5) H. Ried et H. Mengler, *Z. angew. Chem.*, 72, 1960, p. 218.
(6) J. Nowak, J. Ratusky, V. Sneberk et F. Sorm, *Collection Czechoslow chem. Commun*, 22, 1957, p. 1836; *Chem. Listy*, 51, 1957, p. 479.
(7) I. Ernest, *Chem. Listy*, 46, 1951, p. 261.
(8) F. Weygand et H. J. Bestman, *Z. angew. Chem.*, 72, 1960, p. 535.
(9) A. Schönberg, A. Mustafa et N. Latif, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2267,

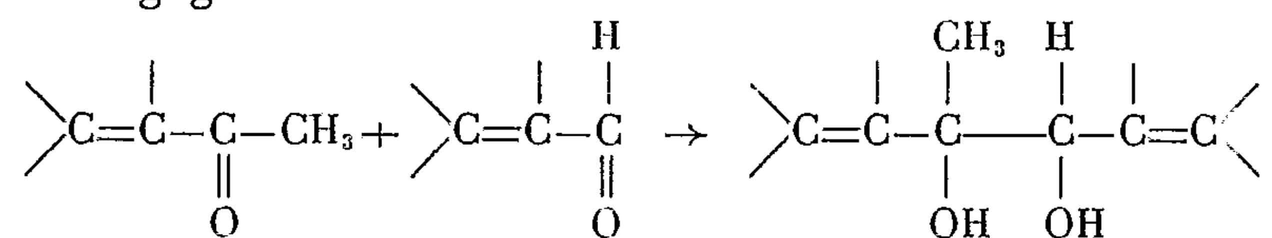
(*Laboratoire de Chimie organique I, Sorbonne. 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réductions condensatrices de cétones et aldéhydes α-éthyléniques. Synthèse de glycols α, α'-diéthyléniques de la forme* R—CHOH—C (OH) R'R". Note (*) de M. **Joseph Wiemann** et Mlle **Marie-Renée Monot**, présentée par M. Paul Pascal.

Le rendement quelquefois quantitatif en glycol α, α' diéthylénique mixte, et aussi la stéréospécificité observée dans certains cas de réduction est expliqué par des considérations stériques et électroniques.

La réduction mixte de mélange d'aldéhydes α-éthyléniques ou de cétones avait permis à l'un de nous [1], en partie en collaboration [1] de montrer qu'on était en présence d'un moyen de synthèse intéressant de substances difficilement accessibles par d'autres voies; les bons rendements obtenus dans certains cas peuvent s'expliquer à l'aide d'hypothèses simples, étant donné la structure voisine des réactants.

L'étude de la réduction duplicative de couples d'aldéhydes et de cétones α-éthyléniques devant conduire à des α-glycols secondaires-tertiaires biéthyléniques montre que la quantité de glycol mixte formé dépend beaucoup de la nature des produits de départ. Les conclusions suivantes ont pu être dégagées.



Les rendements ne sont, en général, intéressants que si les vitesses de réduction ne sont pas trop différentes; ceci implique le plus souvent que, le nombre d'atomes autres que l'hydrogène, des deux partenaires diffèrent au plus d'une unité; mais le furfural et la méthylvinylcétone donnent un très bon rendement en glycol mixte (travail de Diplôme d'études supérieures de M. Chuche en cours). Pour les aldéhydes et les cétones linéaires α-éthyléniques, on a observé les résultats suivants : la quantité de glycol mixte est importante et devient prépondérante quand *l'aldéhyde* mis en œuvre est méthylé en β du carbonyle. Cette même substitution sur le carbone α est au contraire défavorable. Toutefois l'influence favorable en β l'emporte sur celle défavorable en α. L'aldéhyde tiglique réduite avec la méthylisopropenylcétone donne le glycol mixte presque quantitativement; un groupement éthyle en β est moins favorable qu'un groupe méthyle.

En ce qui concerne la *cétone* utilisée, la comparaison des résultats obtenus avec la méthylvinylcétone et avec la méthylisopropénylcétone, montre que la substitution méthylée sur le carbone α favorise cette fois la formation du glycol mixte. Avec une méthylation en β sur la cétone, il ne se forme pas de glycol mixte.

TABLEAU I.

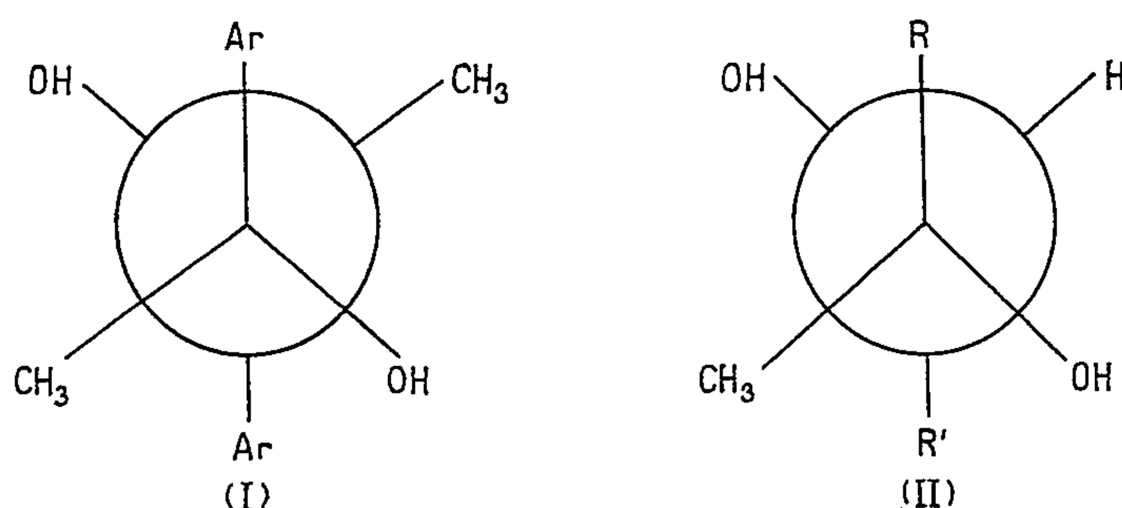
Aldéhyde $R_1R_2C{=}CR_3{-}CHO$.	Cétone $R'_1R'_2C{=}CR'_3{-}COCH_3$.	Diol (%).	Diol bi-secondaire (%).	Diol bi-tertiaire (%).	Caractéristiques des diols mixtes.
Acroléine $R_1{=}R_2{=}R_3{=}H$	Méthylvinylcétone $R'_1{=}R'_2{=}R'_3{=}H$	30	50	5	$C_7H_{12}O_2$; $\dot{E}_{15}$ 95-96°; n_D^{16} 1,4482; d_4^{18} 0,956
α-méthylacroléine $R_1{=}R_2{=}H$; $R_3{=}CH_3$	Méthylvinylcétone	40	10	5	$C_8H_{14}O_2$; $\dot{E}_{15}$ 99-100°; n_D^{17} 1,4822; d_4^{18} 0,9955
α-éthylacroléine $R_1{=}R_2{=}H$; $R_3{=}C_2H_5$	»	10	30	5	$C_9H_{10}O_2$; $\dot{E}_{15}$ 111-113°; n_D^{18} 1,457; d_4^{18} 0,962
Aldéhyde crotonique $R_1{=}CH_3$; $R_2{=}R_3{=}H$	»	80	5	5	$C_8H_{14}O_2$; $\dot{E}_{15}$ 105-106°; n_D^{18} 1,4780; d_4^{18} 0,984
Aldéhyde tiglique $R_1{=}R_3{=}CH_3$; $R_2{=}H$	»	60	5	5	$C_9H_{16}O_2$; $\dot{E}_{15}$ 112-113°; n_D^{17} 1,4820; d_4^{17} 0,986
α-méthyl β-éthylacroléine $R_1{=}C_2H_5$; $R_2{=}H$; $R_3{=}CH_3$	»	45-50	10	5	$C_{10}H_{18}O_2$; $\dot{E}_{15}$ 135-140°; n_D^{20} 1,4791; d_4^{20} 0,958
α-éthyl β-propylacroléine $R_1{=}C_3H_7$; $R_2{=}H$; $R_3{=}C_2H_5$	»	1-2	10	5	$C_{12}H_{22}O_2$; $\dot{E}_{15}$ 135°; n_D^{20} 1,4760; d_4^{19} 0,9572
Citral $R_1{=}(CH_3)_2C{=}CH{-}(CH_2)_2$; $R_3{=}H$; $R_2{=}CH_3$	»	5	40	1-2	$C_{14}H_{24}O_2$; $\dot{E}_{0,1}$ 101-103°; n_D^{18} 1,500; d_4^{18} 0,967
Aldéhyde crotonique	Méthylisopropényl-cétone $R'_1{=}R'_2{=}H$; $R'_3{=}CH_3$	80	10	0	$C_9H_{16}O_2$; $\dot{E}_{15}$ 113-114°; d_4^{19} 0,975; n_D^{19} 1,4810
α-méthylacroléine	Méthylisopropényl-cétone	50	10	0	$C_9H_{16}O_2$; $\dot{E}_{15}$ 113-114°; n_D^{19} 1,4810; d_4^{19} 0,973
α-méthylacroléine	*Id.*	15	25	0	$C_{10}H_{18}O_2$; $\dot{E}_{15}$ 115-117°; n_D^{17} 1,471; d_4^{18} 0,954
Aldéhyde tiglique	»	90	1-2	0	$C_{10}H_{18}O_2$; F 30°; $\dot{E}_{15}$ 120-122; n_D^{17} 1,4835 d_4^{16} 0,9717
α-méthyl β-éthylacroléine	»	80-85	5	0	$C_{11}H_{20}O_2$; F 65°; $\dot{E}_{15}$ 133-135°
α-éthyl β-propylacroléine	»	1-2	10	0	$C_{13}H_{24}O_2$; $\dot{E}_{15}$ 143°; n_D^{20} 1,4795; d_4^{19} 0,941

L'interprétation de ces résultats fait appel à des considérations stériques et électroniques. Au moment de la soudure des radicaux, formés à la surface du métal utilisé pour la réduction, la formation du glycol mixte dépend des facilités d'approche des radicaux d'espèce différente, ceux issus de l'aldéhyde étant davantage fixés au métal. Un groupe méthyle en α chez l'aldéhyde est encombrant; un groupe méthyle en β plus qu'un éthyle, par hyperconjugaison, favorise la formation du radical conduisant au glycol. Mais par ailleurs l'existence d'un méthyle en position d'hyperconjugaison pour la cétone peut empêcher la formation du radical qui conduira au glycol. Même prises isolément, les cétones α-éthyléniques β-méthylées ne conduisent pas au glycol par réduction, ainsi l'oxyde de mésityle n'a guère donné de glycol αα' diéthylénique. Les rendements en glycol mixte sont souvent quasi quantitatifs, et alors leur formation

est stéréospécifique et fournit un seul des isomères conformationnels possibles.

Les rendements et les constantes des produits obtenus sont résumés dans le tableau I.

Le phénomène de réduction stéréospécifique a déjà été constaté dans la réduction de l'acétophénone par différents métaux. Elle fournit l'isomère *méso I*; on suppose ici par analogie avoir obtenu l'isomère *érythro II.*



La structure des glycols mixtes a été démontrée par différents procédés : hydrogénation, coupure au tétracétate de plomb et identification des produits obtenus, transposition pinacolique de ces α-glycols en aldéhydes α-trisubstitués (cette transposition réussit assez mal en raison de l'abondante résinification), hydrogénation de l'aldéhyde transposé et oxydation en un acide acétique α-trisubstitué reproduit par synthèse directe.

La transposition sur oxyde de zinc de ces α-glycols diéthyléniques conduit à des acétylcyclopentènes, comme les α glycols bi-secondaires et bi-tertiaires α, α'-diéthyléniques (²).

Un Mémoire plus développé paraîtra dans une autre revue, *voir* aussi (³).

(*) Séance du 5 juin 1961.

(¹) J. Wiemann, *Ann. Chim.*, (2), 5, 1936, p. 311; G. Laude et J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 13, 1946, p. 256.

(²) E. Urion, *Ann. Chim.*, (11), 1, 1934, p. 68; J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1458.

(³) Mlle M. R. Monot, *Thèse de doctorat ès sciences physiques* soutenue le 20 décembre 1960 devant la Commission d'examen.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

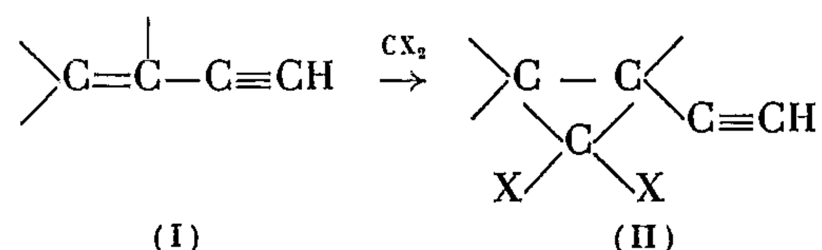
CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction des carbènes sur les ène-ynes conjugués.* Note (*) de Mme **Liliane Vo-Quang** et M. **Paul Cadiot**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction du dichloro- et du dibromocarbène sur les ène-ynes conjugués s'arrête à la monoaddition sur la double liaison. Les éthylnycyclopropanes présentent les réactions habituelles de l'hydrogène acétylénique vrai.

La chimie des carbènes se développe rapidement depuis quelques années [1], [2]. Si ces réactifs s'additionnent facilement aux éthyléniques pour former des cyclopropanes, leur réaction avec les acétyléniques paraît beaucoup moins aisée [3], [4] et la structure exacte des produits formés prête encore à discussion. Le cas des diènes conjugués a été étudié [5], [6], les auteurs ont montré que la réaction se borne à une monoaddition engendrant un alcénylcyclopropane.

Il nous a paru intéressant d'examiner l'action des carbènes sur les systèmes conjugués comportant au moins une triple liaison : ène-ynes $>C{=}C{-}C{\equiv}C{-}$ et diynes $-C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}$.

Nous désirons reporter ici les premiers résultats que nous avons obtenus par addition des dichloro- et dibromocarbènes sur les ène-ynes conjugués acétyléniques vrais (I). Comme on pouvait s'y attendre, l'attaque se produit sélectivement sur la double liaison avec formation d'un éthynyl-dihalocyclopropane (II) :



Nous avons généralement utilisé les conditions opératoires suivantes : l'haloforme CHX_3 (X=Cl ou Br) (0,1 mole) est ajouté lentement à un mélange d'ène-yne (I) (0,1 mole) et de tertiobutylate de potassium sec (0,12 mole) dans du pentane (75 ml), vers — 20 à — 30°. Les produits formés sont extraits après un repos de 3 à 5 h entre 0 et 10°.

Nous avons groupé les résultats obtenus dans le tableau ci-après.

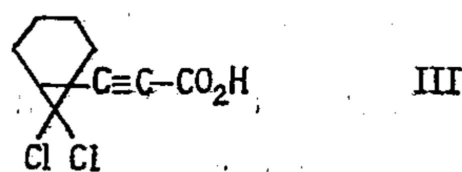
Nous nous sommes assurés de la structure des composés (II) obtenus : par leur analyse élémentaire, le dosage spécifique de l'hydrogène acétylénique vrai et l'examen des spectres infrarouges. Ces derniers présentent les bandes caractéristiques C≡C à 2 140 cm^{-1} et ≡C—H à 3 300 cm^{-1} et sont dépourvus de la bande CH=CH conjuguée à 1 660 cm^{-1} des ène-ynes (I).

Ene-ynes I	Ethynyl-dihalo-cyclopropanes II Formules	E °C/mm	Rdts %
$CH_2{=}C(CH_3){-}C{\equiv}CH$	CH_3, $C{\equiv}CH$, Cl Cl	39/10	65
	CH_3, $C{\equiv}CH$, Br Br	77/20	35
$CH_3{-}CH{=}C(C_2H_5){-}C{\equiv}CH$	CH_3, C_2H_5, $C{\equiv}CH$, Cl Cl	69/18	40
cyclopentényl-$C{\equiv}CH$	$C{\equiv}CH$, Cl Cl	89/10	35
cyclohexényl-$C{\equiv}CH$	$C{\equiv}CH$, Cl Cl	99/10	45
	$C{\equiv}CH$, Br Br	130/5	50

Les éthynylcyclopropanes chlorés (II) (X=Cl) sont relativement stables. Leurs analogues bromés (II) (X=Br) le sont beaucoup moins, ils brunissent rapidement à l'air et se décomposent partiellement lors de la distillation; ce qui rend leur isolement et leur analyse assez délicats.

L'halogène des composés (II) est peu mobile ([7]), sa minéralisation quantitative a pu être réalisée dans quelques cas par ébullition pendant 2 à 3 h avec la potasse 2 N dans le diéthylèneglycol.

Ces composés (II) présentent les réactions habituelles de l'hydrogène acétylénique vrai : c'est ainsi que la carbonatation du magnésien de l'éthynyldichloronorcarane fournit l'acide (III) (F 90°, Rdt 40 %).



III

(*) Séance du 29 mai 1961.

([1]) I. L. Knouniants, N. P. Gambarian et E. M. Rokhlin, *Usp. Khim.*, 27, 12, 1958, p. 1361.

([2]) J. Leitich, *Oster. Chem. Ztg.*, 61, 1960, p. 164.

([3]) R. Breslow, R. Winter et M. Battiste, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 415.

(4) D'YAKONOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 29, 1959, p. 1749.

(5) R. C. WOODWORTH et P. S. SKELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2542.

(6) W. VON E. DOERING et WM. A. HENDERSON Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5274.

(7) W. VON E. DOERING et A. K. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6162.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des oxy-3 triazoles-1.2.4.* Note (*) de M. **Marcel Pesson** et Mlle **Simone Dupin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En présence de méthylate de sodium, les aryl-4 semicarbazides se condensent avec le formiate d'éthyle pour conduire directement aux oxy-3 aryl-4 triazoles-1.2.4. Avec les esters d'acides gras supérieurs, la réaction donne les acyl-1 aryl-4 semicarbazides qui peuvent être cyclisées en oxytriazoles par chauffage avec la soude aqueuse. Le carbonate d'éthyle se condense aisément avec les aryl-4 semicarbazides, on obtient ainsi directement les aryl-4 urazoles.

Dans le but d'étendre aux oxy-3 triazoles-1.2.4 la réaction que nous avons précédemment décrite pour la préparation des mercapto-3 triazoles-1.2.4 ([1]), nous avons étudié la condensation des aryl-4 semicarbazides et des esters d'acides organiques.

Le formiate d'éthyle (1 mol) et la phényl-4 semicarbazide (1 mol) chauffés 6 h à reflux dans le méthanol en présence de 2 mol de méthylate de sodium donnent, après évaporation du solvant, reprise par l'eau, filtration et acidification, l'oxy-3 phényl-4 triazole-1.2.4 (I), F 186° ([2]) (calculé %, C 59,62; H 4,38; N 26,07; trouvé %, C 59,44; H 4,59; N 26,47) (Rdt 60 %). La structure de cet oxytriazole a pu être prouvée : 1° par cyclisation de la formyl-1 phényl-4 semicarbazide (II), F 180° obtenue elle-même par action de l'acide formique sur la phényl-4 semicarbazide (calculé %, C 53,62; H 5,06; N 23,45; trouvé %, C 53,5; H 5,46; N 23,71); 2° par désulfuration, au moyen de nickel Raney, le phényl-4 thiourazole (III) conduit à l'oxy-3 phényl-4 triazole-1.2.4 identique à (I); 3° $POCl_3$ réagit sur (I) pour donner le chloro-3 phényl-4 triazole-1.2.4 (IV), F 118° (calculé %, C 53,49; H 3,36; N 23,39; trouvé %, C 53,44; H 3,64; N 23,74) qui, par action de la thiourée à l'ébullition dans l'alcool, puis de la soude 2 N, conduit au mercapto-3 phényl-4 triazole, F 170° (V), identique au produit précédemment décrit ([1]).

C_6H_5—NH—CONH—NH_2 + H_5C_2OOCH → (CH_3ONa) → (I) ← OCH—NH—NH—CO—NH—C_6H_5 (II)

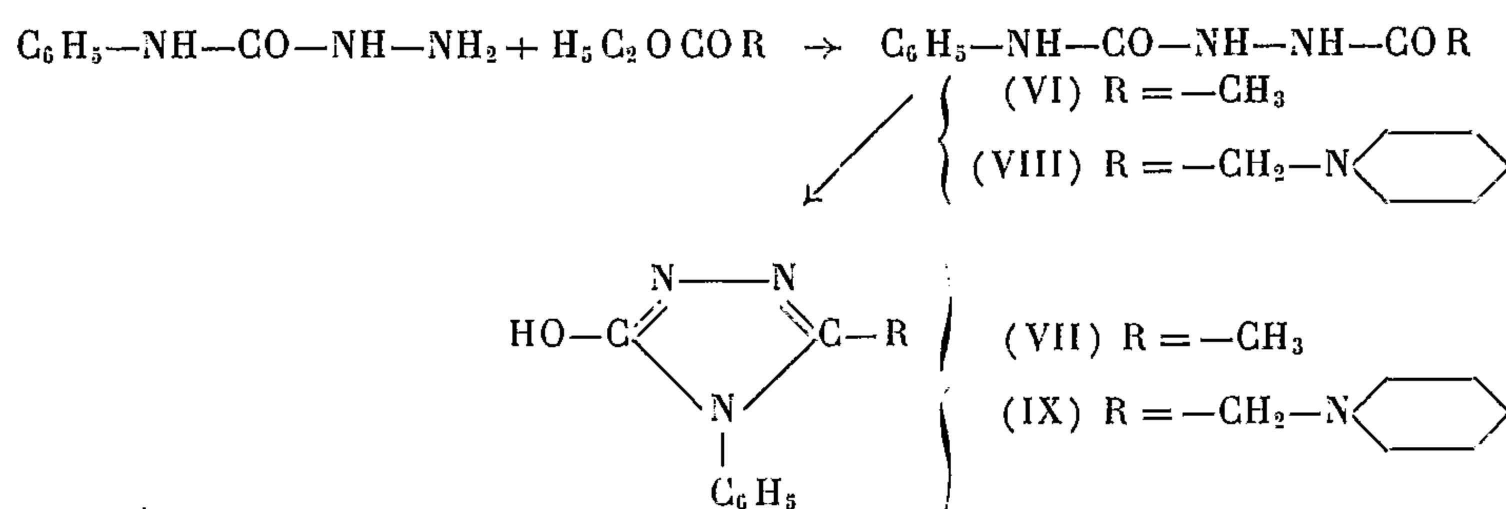
X—triazole(N—N, N-4—C_6H_5): (IV) X = —Cl ; (V) X = —SH

HO—triazole(N—N, N-4—C_6H_5) (I) ← (Ni Raney) ← HO—triazole—SH (N-4—C_6H_5) (III)

La condensation du formiate d'éthyle a pu être également réalisée avec la paraéthoxyphényl-4 semicarbazide et la parachlorophényl-4 semicarbazide qui ont conduit respectivement à l'oxy-3 paraéthoxyphényl-4 triazole-1.2.4, F 182° (calculé %, C 58,53; H 5,4; N 20,48; trouvé %, C 58,43; H 5,73; N 20,45) (Rdt 35 %) et à l'oxy-3 parachlorophényl-4 triazole-1.2.4,

F 200° (calculé %, C 49,11; H 3,09; N 21,48; trouvé %, C 49,27; H 3,2; N 21,76) (Rdt 42,5 %).

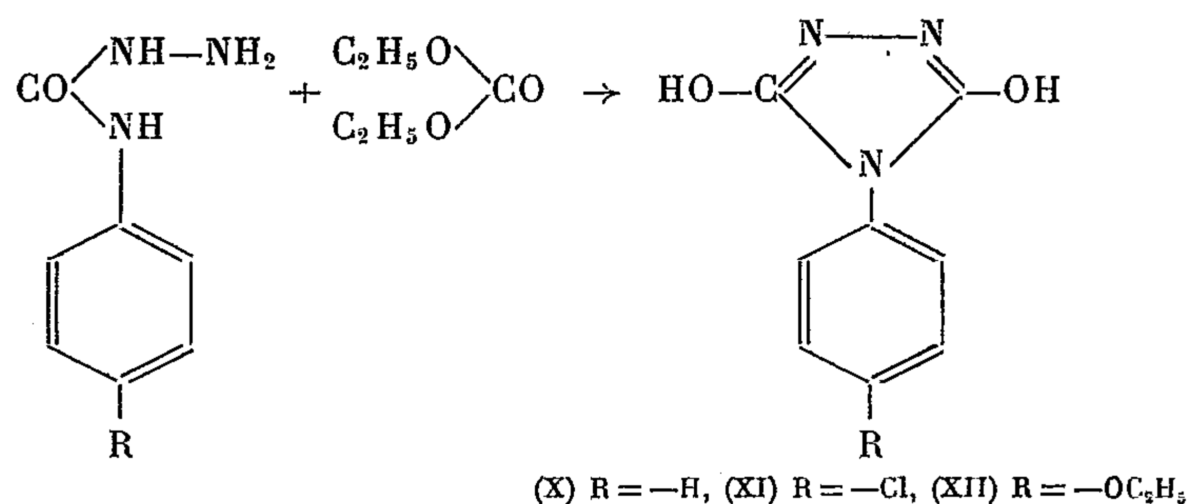
Avec les esters d'acides gras supérieurs, la condensation de la phényl-4 semicarbazide en présence de méthylate de sodium ne permet d'obtenir que les acyl-1 phényl-4 semicarbazides. Ainsi, l'acétate d'éthyle conduit à l'acétyl-1 phényl-4 semicarbazide (VI) (calculé %, C 55,95; H 5,74; N 21,75; trouvé %, C 55,80; H 5,92; N 21,70). Cette substance fond en deux temps, première fusion : 164°, deuxième fusion : 174°; elle est identique à celle préparée par acétylation de la phényl-4 semicarbazide [3], elle peut être cyclisée par chauffage avec la soude aqueuse 4 N : on obtient ainsi l'oxy-3 phényl-4 méthyl-5 triazole-1.2.4 (VII) qui retient fortement l'eau de cristallisation et doit être séché à 120° sous vide, F 156° (calculé %, C 61,7; H 5,18; N 23,99; trouvé %, C 61,92; H 5,48; N 24,1). Des travaux récents [4] étudient la cyclisation des acyl-semicarbazides par les solutions alcalines.



La phényl-4 semicarbazide et l'α-pipéridinoacétate d'éthyle ont donné, en présence de méthylate de sodium, l'α-pipéridinoacétyl-1 phényl-4 semicarbazide (VIII), F 173° (calculé %, C 60,85; H 7,30; N 20,28; trouvé %, C 60,43; H 7,51; N 20,19) qui retient 0,5 mol d'alcool par recristallisation dans ce solvant. (VIII) est identique au produit obtenu par condensation de l'hydrazide de l'acide α-pipéridinoacétique et de l'isocyanate de phényle. Par traitement à la soude 4 N, (VIII) conduit à l'oxy-3 phényl-4 pipéridinométhyl-5 triazole-1.2.4 (IX), F 160° (calculé %, C 65,09; H 7,02; N 21,69; trouvé %, C 64,84; H 7,48; N 22,12).

De même, la condensation de la parachlorophényl-4 semicarbazide et du pipéridinoacétate d'éthyle a donné l'α-pipéridinoacétyl-1 parachlorophényl-4 semicarbazide, F 198-200° (calculé %, C 54,19; H 6,12; N 18,06; trouvé %, C 54,08; H 6,25; N 17,96) cyclisée par la soude 4 N en oxy-3 parachlorophényl-4 pipéridinométhyl-5 triazole-1.2.4, F 175° (calculé %, C 57,43; H 5,81; N 19,18; trouvé %, C 57,58; H 5,81; N 19,84).

La condensation des aryl-4 semicarbazides (1 mol) et du carbonate d'éthyle (1 mol) en présence de méthylate de sodium (2 mol) conduit directement aux aryl-4 urazoles correspondants avec des rendements voisins de 70 %.



Ainsi nous avons obtenu : à partir de la phényl-4 semicarbazide, le phényl-4 urazole (X), F 209° (produit anhydre) déjà connu ([5]); à partir de la parachlorophényl-4 semicarbazide, le parachlorophényl-4 urazole (XI), F 236° (calculé %, C 45,4; H 2,85; N 19,85; trouvé %, C 45,36; H 2,85; N 20,14), à partir de la paraéthoxyphényl-4 semicarbazide, le paraéthoxyphényl-4 urazole (XII), F 238-240° (calculé %, C 54,29; H 5,01; N 19; trouvé %, C 54,25; H 5,26; N 19,53).

(*) Séance du 5 juin 1961.

([1]) M. Pesson, G. Polmanss et S. Dupin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1677.

([2]) Les produits analysés ont été séchés sous vide à 110°. Les points de fusion sont pris au bloc Köfler.

([3]) A. Burkhardt, *J. prakt. Chem.*, 58, n° 2, 1898, p. 223.

([4]) H. Gehlen et W. Shade, *Naturwissenschaften*, 24, 1959, p. 667.

([5]) J. Thiele et O. Stange, *Ann. Chem.*, 283, 1894, p. 45.

GÉOLOGIE. — *Le dépôt des argiles conservées au Sud de Quimper (Finistère), sous les formations marines pliocènes, s'est terminé au début de l'Oligocène.* Note (*) de M[lles] **Janine Choux**, **Suzanne Durand** et M. **Yves Milon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'âge des niveaux supérieurs exploités à Toulven (kaolinite et halloysite hydratée) a pu être déterminé par l'analyse pollinique. Les derniers témoins de la végétation remontent au moins au début de l'Oligocène. L'étude sédimentologique établit l'origine marine des sables et galets qui ravinent les argiles et peuvent être attribués au Pliocène.

La carte géologique au 80 000[e] (feuille de Châteaulin) indique, au Sud de Quimper, un placage de sable et galets de quartz roulés (notés P^b) avec les argiles de Toulven intercalées vers leur base (notées P^a). La carte au 320 000[e] (feuille de Brest-Lorient) précise l'âge pliocène des sables et galets et rapporte l'argile de Toulven au Redonien. Le Docteur Picquenard ([1]) considérait les sables et galets comme contemporains des grès ladères connus dans la région, à l'état de blocs plus ou moins volumineux et de fragments épars et il plaçait les argiles dans l'Éocène. M. Guilcher ([2]) n'aborde pas la question de l'âge des argiles, mais rapporte les galets supérieurs au « Monastirien ». L'âge éocène des grès ladères a été établi par l'étude des empreintes végétales découvertes en plusieurs points du bassin ([3]).

Les résultats fournis par une nouvelle prospection de la région et l'étude au laboratoire des divers sédiments actuellement bien visibles au-dessus du socle ancien seront exposés dans une publication détaillée. Nous avons pu constater que la répartition aux environs de la chapelle Saint-Tudy des fragments de grès éocènes ayant livré des témoins d'une flore de caractère tropical s'explique par leur remaniement à la base des sables et graviers rouges (P^b des cartes). L'origine marine de ces dépôts grossiers est établie par leurs caractères sédimentologiques; leur répartition jusqu'aux environs de l'altitude 60 m et les différences qu'ils présentent avec les sables et galets localisés sur le littoral (notamment aux environ de Bénodet) sont en faveur de leur âge pliocène.

Les échantillons recueillis dans les fronts de taille de la carrière de Menezbily qui entame les argiles dites de Toulven, sous les sables rouges à galets, montrent que le dépôt, dont l'épaisseur dépasse 20 m, est formé de zones lenticulaires alternativement constituées de kaolinite et d'halloysite hydratée. Des passées sableuses interrompent la sédimentation argileuse dont certaines zones très noires ont livré une abondante série de spores et de grains de pollen.

Un échantillon prélevé au sommet du front de taille Nord, immédiatement sous les sables, offre le spectre pollinique suivant établi d'après la

classification de R. Potonié ([4]) et les travaux de palynologistes allemands [Thomson et Pflug ([5]), Krutzsch ([6])] : *Leiotriletes neddeni*, 1,9 %; *L. microadriennis*, 7,4; *L. asp. sinuosoides*, 1,9; *Intrapunctisporis* sp., 0,6; *Stereisporites* sp., 0,6; *Triplanosporites sinuosus*, 2,4; *Toripunctisporis* sp., 0,6; *Verrucosisp. quintus*, 3,8; *Trilites asolidus*, 1,2; *Lævigatosp. haardti*, 1,9; *L. discordatus*, 3,1; *Cicatricososporites* sp., 0,6; *Pityosporites microalatus*, 2,4; *Inaperturopoll. dubius*, 3,1; *I.* cf. *magnus*, 2,4; *I. emmaensis*, 7,4; *Monocolpopoll.* sp. (Cycadales ?), 1,9; *M.* cf. *ingens*, 1,2; *M. tranquillus*, 2,4; *M. areolatus retareolatus*, 1,9; *M. areolatus areolatus*, 3,8; *Tricolpopoll. henrici*, 1,2; *T. microhenrici*, 9,3; *T. liblarensis*, 2,4; *T. liblarensis fallax*, 5,1; *Tricolporopoll. pacatus*, 0,6; *T. pseudocingulum*, 1,9; *T. cingulum fusus*, 2,4; *T. cingulum pusillus*, 0,6; *T. megæxactus exactus*, 0,6; *Triatriopoll. excelsus semiturgidus*, 0,6; *T. excelsus microturgidus*, 0,6; *T. rurensis*, 3,1; *T. bituitus*, 1,2; *T. coryphæus punctatus*, 8,6; *T. coryphæus microcoryphæus*, 4,9; *T. plicatus*, 0,6; *Ovoidites* formes lisses, 3,1; *Micrhystridium*, 0,6.

La rareté des pollens à ballonnets situe le spectre dans le « Tertiaire ancien » (Éocène-Oligocène inférieur); parmi les formes dont l'extension est limitée dans le temps, toutes sont connues dans le Tertiaire ancien et aucune ne dépasse la base de l'Oligocène moyen; plusieurs formes n'ont pas été signalées jusqu'à présent au-dessus du Lutétien. *Inaperturopoll. emmænsis* est, dans l'état actuel des recherches, l'élément le plus récent de l'assemblage pollinique de Toulven. Décrit par Mürriger et Pflug ([7]) dans le Chattien d'Allemagne, il a été trouvé dans les argiles à *Melania* de l'Oligocène inférieur de la région de Borken [Brosius et Gramann ([8])]. Le spectre pollinique du niveau supérieur de Toulven a un cachet un peu plus ancien que celui des argiles de Landéan ([9]) daté du sommet de l'Oligocène inférieur ([10]); il est plus récent que celui des argiles à *Cicatricosisporites dorogensis* du bassin de Rennes ([11]). Il représente une végétation datant de l'Éocène supérieur et ayant pu atteindre le début de l'Oligocène.

Les échantillons recueillis à des niveaux inférieurs ne contiennent pas *I. emmænsis*, leurs spores les rapprochent des formations lutétiennes d'Allemagne; leurs assemblages polliniques présentent quelques variations d'ordre qualitatif et quantitatif; il faut signaler dans l'un d'eux la présence de pollen de Nyssacées connues à l'état de graines parmi les empreintes étudiées par Mrs Reid.

La découverte des sporomorphes enrichit les données paléobotaniques fournies par l'étude des grès; les rapprochements entre les spores dispersées et les formes actuelles doivent être prudents, mais on peut cependant admettre la présence de Fougères (Osmondes, Cyathéacées, Gleichéniacées, Schizéacées); à côté des Abiétacées encore rares, les Gymnospermes comptaient surtout des Cupressacées et sans doute des Cycadales; *Monocolpopoll. areolatus* correspond vraisemblement aux Palmiers Sabals; les pollens des Cupulifères de la haute forêt (groupe *liblarensis*) se mélangent aux anémophiles de la forêt marécageuse (groupe *cingulum*). Les *Tetracolporopollenites*

sont rapprochés des Sapotacées et les *Triatriopollenites* correspondent probablement aux Myricacées.

Les argiles noires dépourvues de débris ligneux ne représentent pas une formation de tourbière; elles ont conservé des éléments apportés par le vent ou entraînés par des eaux chargées de matières humiques. La variété des assemblages polliniques reflète sans doute un type particulier de végétation formée de bouquets d'arbustes, de composition différente. Les uns devaient être dispersés sur un sol relativement sec constitué de sables et galets; les autres groupant les formes marécageuses (Nyssacées, groupe *cingulum*, Osmondes) devaient occuper les domaines plus humides dont les eaux noires s'écoulaient vers la cuvette à sédimentation argileuse. Les microorganismes végétaux confirment le caractère tropical, ou subtropical, d'une végétation qui a été comparée à celle des « mattos » du Brésil (Mrs Reid) et fournissent de nouvelles précisions sur la paléogéographie indiquée déjà par la répartition des sédiments : les grès plus ou moins grossiers ayant conservé les empreintes des plantes éocènes et, dans les enclaves à grain fin, une abondante microfaune marine ([12]), devaient occuper la zone intercotidale en bordure de la mer qui a envahi la région au début du Tertiaire; les argiles se sont accumulées dans une zone restreinte dont la profondeur totale n'est pas connue.

La micropaléontologie montre que le dépôt de ces argiles s'est terminé au début de l'Oligocène inférieur; cette formation est nettement distincte des sables et galets qui la recouvrent et que nous pensons pouvoir être rapportés à la dernière grande transgression tertiaire.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) CH. PICQUENARD, *Bull. Soc. Géol. Min. de Bretagne*, 3, fasc. 3, 1922, p. 211-224.

(2) A. GUILCHER, *Thèse*, 1948, p. 177.

(3) E. REID, *Bull. Soc. Géol. Min. de Bretagne*, 8, 1930, p. 36-65.

(4) R. POTONIÉ, *Beihefte zum geolog. Jahrbuch*, Heft 39, 1960.

(5) P. W. THOMSON et H. PFLUG, *Paleontographica*, Bd. 94, 1953, Abt. B, Lief 1-4.

(6) W. KRUTZSCH, *Geologie Jahrg.*, 8, n^or 21-22, 1959, p. 1-425.

(7) MURRIGER et H. PFLUG, *Notizblatt. hessich. landesantes Bodenf. zu Wiesbaden*, (VI), 3, 1952, p. 56-66.

(8) M. BROSIUS et F. GRAMANN, *Z. deutsch. geol. Gesell.*, Bd. III, 1959, 1. Teil, p. 182-197.

(9) S. DURAND, *Bull. Soc. Géol. Min. de Bretagne*, nouv. série, 1959, fasc. 2, p. 71-80.

(10) R. REY, *Bull. Soc. Géol. Min. de Bretagne*, nouv. série, 1959, fasc. 2, p. 35-70.

(11) S. DURAND, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2067.

(12) Y. MILON, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1261.

(Institut de Géologie, Faculté des Sciences, Rennes.)

GÉOLOGIE MARINE. — *Présence de quatre niveaux du Quaternaire marin sur la côte méditerranéenne du Maroc, à l'Est de Ras-Tarf (cap Quilatès).* Note (*) de MM. **André Jeannette**, **Fernand Joly** et **Gérard Maurer**, transmise par M. Jacques Bourcart.

La région d'Annoual-Boudinar est une dépression ouverte largement vers la côte méditerranéenne à l'Est de la vallée du Nekor et dont le remplissage miocène comporte des marnes bleues et des conglomérats quartzitiques ou basaltiques fortement déformés. Dans la partie nord-ouest du bassin quatre niveaux quaternaires marins peuvent être identifiés.

1. Un premier niveau très continu, situé à 5-6 m au-dessus du niveau de la mer, s'inscrit dans des conglomérats basaltiques; il est limité sur le front de mer par un abrupt de falaise actuel, et vers l'intérieur des terres par un ressaut continu de 10 à 15 m de hauteur. Ce niveau est couvert d'une lumachelle à débris grossiers où M. G. Lecointre a déterminé des espèces typiquement tyrrhéniennes (*Patella safiana*, *Patella ferruginea*, *Cyclostoma* et *Cassis saburon*). Par son étendue, sa continuité, son altitude et sa faune, ce niveau peut être parallélisé avec l'Ouljien, défini sur la côte atlantique marocaine ([1]).

Cette plage marine a été recouverte par des débris continentaux, dépôts de versants fossilisant l'ancien pied de falaise, ou, au débouché des oueds, dépôts fluviaux comprenant des galets de petite taille. Une mince croûte calcaire recouvre l'ensemble.

2. Un deuxième niveau marin ou *niveau du phare de Ras-Tarf* se traduit par un plateau qui s'élève de 20 m près de la ligne de rivage actuel jusqu'à 70 m au Sud, où il vient buter contre des versants à forte pente qui limitent un nouvel étage de plateaux situés à 120-130 m.

Sur cette plate-forme se superposent deux types de dépôts : un complexe fluvio-marin et des dépôts continentaux. Le complexe fluvio-marin repose sur une surface d'abrasion et comprend des lumachelles peu consolidées et souvent rubéfiées; parfois cet horizon fait place à une forte épaisseur de galets fluviatiles. Ce complexe fluvio-marin, déformé, disparaît au pied de l'abrupt intérieur, à l'altitude constante de 60-70 m, en prenant une allure entièrement continentale. Il contient, notamment sur la rive gauche de l'oued Iaboutene, de nombreux exemplaires de *Pectunculus cor* Lmk, avec *Cardium echinatum*, *Pectunculus pilosus* et *Spondylus* (déterminations de M. G. Lecointre). Ces dépôts rappellent les équivalents anfatien ou rabatien de la côte atlantique, c'est-à-dire tyrrhénien ancien ([2]).

Ce complexe fluvio-marin est partout recouvert de dépôts franchement continentaux où alternent des lits de galets de petite taille et des lits limoneux rose pâle, assez fortement inclinés, donnant l'impression d'une mise en place fluviatile. Une épaisse croûte calcaire les recouvre. Cet épisode

continental, qui a succédé à la phase fluvio-marine rabatienne ou anfatienne, est vraisemblablement d'âge tensiftien ([3]).

3. Les deux derniers niveaux marins, les plus élevés, sont voisins l'un de l'autre.

a. Les dépôts marins supérieurs ou « *haut* » *niveau de Trifa*, qui couronnent des collines d'altitude 150-250 m, sont très discontinus et très déformés; reposant en discordance sur le Miocène marneux ou conglomératique, ce sont tantôt des bancs de gros galets de quartzites à façonnement marin, tantôt une lumachelle grise très compacte, atteignant parfois 10 m d'épaisseur, souvent surmontée d'une dune et contenant en abondance des balanes et des lamellibranches du type *Pecten jacobeus* L. avec *Anomia ephippium* L. dont un exemplaire de la variété *costata* et des huîtres dont *Pycnodonta cochlear* Poli (déterminations de M. G. Lecointre). Le dépôt ressemble beaucoup à ceux de faciès moghrébien identifiés sur le littoral atlantique ([4]) et aux niveaux calabriens du littoral oranais ([5]), ([6]).

Des formations continentales et des dunes, atteignant 10 m d'épaisseur, couvrent parfois ces dépôts marins; ailleurs on observe le passage continu de la formation marine « moghrébienne » à la base d'un dépôt entièrement continental de 20 m d'épaisseur, constitué d'une alternance de lits de blocs de quartzites très mal émoussés, dont certains atteignent une grande taille, et de lits limoneux assez grossiers de couleur rouge, de plus en plus nombreux et épais dans la partie supérieure de la coupe. Ces dépôts continentaux présentent les caractères communs à toutes les accumulations villafranchiennes (= moulouyiennes) qui couvrent une grande partie des bassins internes et des bordures de la montagne rifaine ([7]). Ce Villafranchien supérieur reposerait donc normalement sur le Moghrébien-Calabrien.

b. Vers le Nord, les plateaux à 100-130 m sont couronnés, sur une faible épaisseur, par une seconde formation fluvio-marine : le *bas niveau de Trifa*. Les fossiles y sont beaucoup plus rares et les dépôts fluviaux et côtiers à stratification entrecroisée l'emportent très nettement. Les galets y sont de taille beaucoup plus petite et l'ensemble a partout une couleur rouge; il est couronné sur plusieurs mètres par des dépôts fluviatiles limoneux.

Ce nouveau complexe fluvio-marin est postérieur au « haut » niveau de Trifa. Il se trouve en effet souvent en contre-bas de ce dernier, séparé par un ressaut topographique d'une vingtaine de mètres qui représente peut-être l'emplacement d'une ancienne falaise, et il paraît beaucoup moins déformé. En certains points cependant, cet abrupt disparaît et la formation fluvio-marine rouge ravine directement le complexe lumachellique gris ou la dune identifiés comme moghrébiens. Cette position stratigraphique et morphologique permet de lui attribuer un âge sicilien (= Messaoudien probable) ([2]).

Ainsi, quatre niveaux marins s'étagent dans la partie nord-ouest du bassin miocène d'Annoual-Boudinar.

Les deux niveaux inférieurs sont d'âge ouljien pour le plus bas, anfatien ou rabatien, c'est-à-dire tyrrhénien ancien pour le second.

Nous pensons que le plus ancien des deux niveaux supérieurs représente l'équivalent du Moghrébien; dans la chronologie méditerranéenne, il faudrait sans doute l'assimiler au Calabrien. D'épais dépôts du Villafranchien supérieur le recouvrent; par contre, le niveau postérieur pourrait être d'âge messaoudien (Sicilien).

Ainsi apparaissent des possibilités de corrélation stratigraphique et d'extension terminologique entre les rivages atlantique et méditerranéen marocains, qui préciseraient le schéma proposé par Y. Gourinard et M. Gigout (8). Les similitudes d'aspect lithologique et les faunes abondantes permettent en tous cas un fructueux rapprochement.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) M. Gigout, *Notes et M. Serv. géol. Maroc*, n° 86, 1951.

(2) P. Biberson, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 67.

(3) G. Choubert, F. Joly, M. Gigout, J. Marçais, J. Margat et R. Raynal, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 504.

(4) G. Choubert et R. Ambroggi, *Notes Serv. géol. Maroc*, 8, 1953, p. 3.

(5) R. Laffitte, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 217.

(6) Y. Gourinard, *XIXe Congr. géol. int.*, monogr. région., 1re série, n° 22, 1952.

(7) P. Biberson, G. Choubert, A. Faure-Muret et G. Lecointre, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 938.

(8) M. Gigout et Y. Gourinard, *Actes IVe Congr. int. Quaternaire*, Rome-Pise, 1953, publ. 1956, II, p. 593.

(*Service géologique du Maroc, Institut scientifique chérifien, lycée Gouraud, Rabat.*)

STRATIGRAPHIE. — *Corrélation entre le Lédien du bassin de Bruxelles et le Lutétien supérieur du bassin de Paris.* Note (*) de M. CHARLES POMEROL, transmise par M. Jacques Bourcart.

Le Lédien belge s'oppose à l'Auversien du bassin de Paris à la fois par ses caractères lithologiques et paléontologiques. Il se rapproche au contraire du Lutétien supérieur par sa microfaune, Foraminifères et Ostracodes.

Dans une précédente Note, rédigée en collaboration avec Mme Le Calvez ([1]), nous avions indiqué les différences de répartition des Foraminifères entre le Lédien belge et l'Auversien du bassin de Paris. *A ce contraste paléontologique s'ajoute une opposition lithologique*, bien marquée dans la granulométrie et les associations de minéraux lourds des dépôts sableux, lédiens et auversiens.

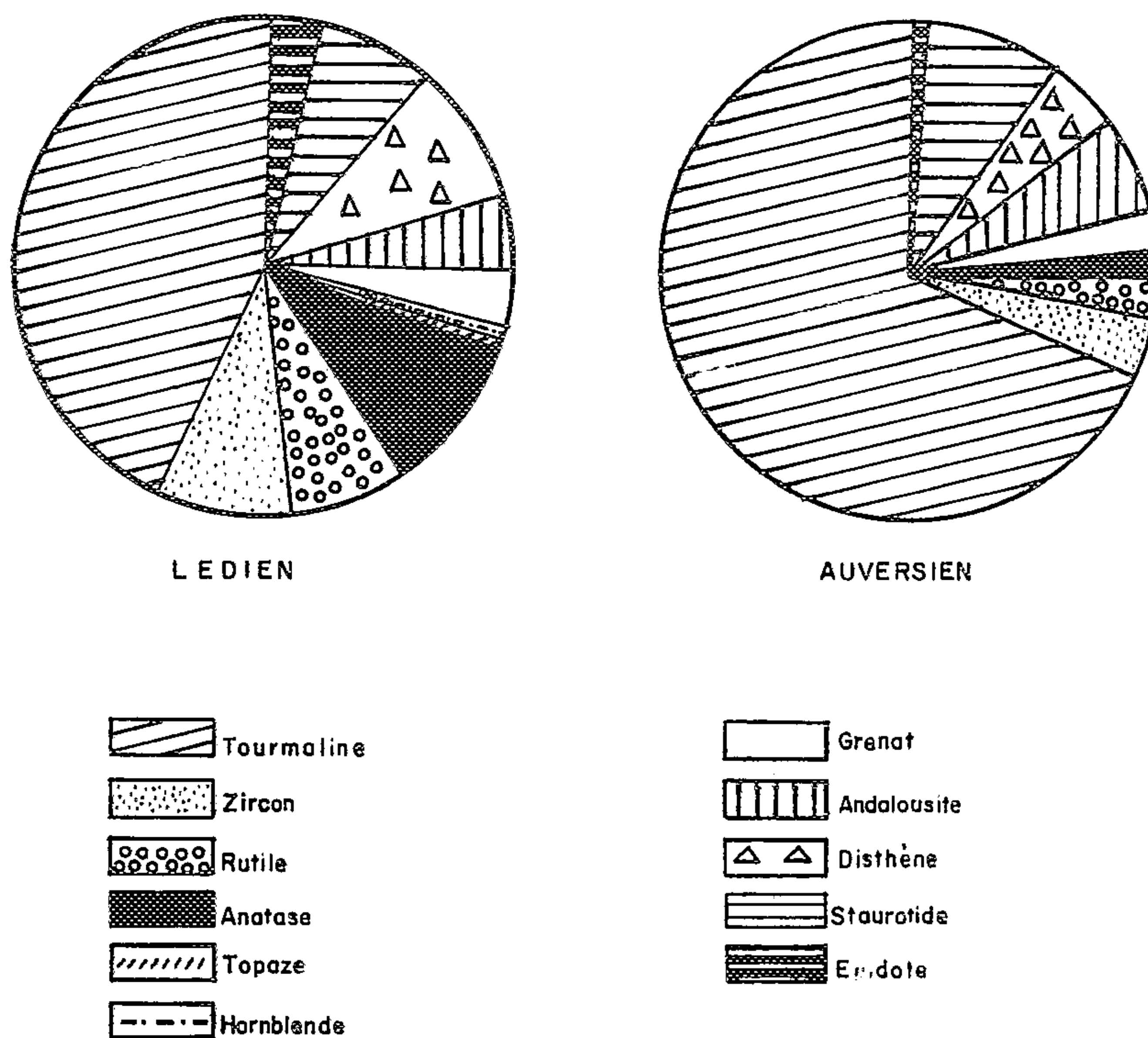


Fig. 1. — Diagramme comparatif des teneurs moyennes en minéraux lourds des sables lédiens (bassin de Bruxelles) et auversiens (Noyonnais et Laonnois).

Au-dessus du gravier de base, les sables lédiens sont beaucoup plus fins (médiane : 0,07 à 0,10 mm) que les sables auversiens (médiane : 0,12 à 0,20 mm). Leur teneur en glauconie est aussi beaucoup plus élevée, ce minéral étant rare dans l'Auversien. D'autre part, les associations de minéraux lourds de ces deux formations sont très différentes. Dans le Lédien, la tourmaline (30 à 50 %) est suivie par le zircon, l'anatase et le rutile (*fig.* 1). Parmi les minéraux de métamorphisme, qui représentent

moins de 25 % de la fraction lourde, c'est le *disthène* qui prédomine suivi par la staurotide. L'épidote et le grenat existent en quantité notable. Au contraire, dans les sables auversiens la *proportion de tourmaline est considérable*. Elle peut atteindre 80 % et sa valeur moyenne est de 70 %. Corrélativement le zircon, le rutile et l'anatase existent en beaucoup moins grande quantité. Par contre, les minéraux de métamorphisme sont à peu près aussi abondants que dans le Lédien belge, mais leur répartition est différente. C'est la *staurotide* qui prédomine, suivie par l'andalousite et enfin le disthène. Le grenat est un peu moins abondant et l'épidote beaucoup plus rare. Ainsi, par l'origine de leurs matériaux détritiques et leurs conditions de sédimentation, *les dépôts lédiens et auversiens appartiennent bien à deux bassins différents*. Mais, alors, se pose la question de savoir si ces dépôts sont contemporains.

Leur synchronisation a été fondée sur la présence commune de *Nummulites variolarius*. Or ce Foraminifère, considéré par Curry (2) comme l'ancêtre de *N. rectus*, *N. orbignyi*, *N. prestwichianus* (*N. wemmellensis*), cantonnées dans le bassin anglo-belge, semble bien avoir ce même bassin comme berceau. Il ne serait alors pas étonnant qu'elle ait atteint plus tard le bassin de Paris, étroitement isolé à l'Éocène supérieur. Par ailleurs, il est intéressant de constater qu'*Orbitolites complanatus* et *Ditrupa strangulata*, si abondants dans les zones supérieures du Lutétien du bassin de Paris, se rencontrent fréquemment en Belgique, dans tous les gisements fossilifères du Lédien.

Mais surtout, presque tous les Foraminifères et les Ostracodes du Lédien belge, appartiennent aux mêmes espèces que ceux du Lutétien supérieur du bassin de Paris. En ce qui concerne les Ostracodes, M. Apostolescu a déterminé la microfaune suivante dans des échantillons en provenance de Forest et de Bambrugge :

Schizocythere appendiculata Triebel; *S. tessellata* (Bosquet); *Cytheretta eocænica* Keij; *C. costellata* (Roemer); *C. crassivenia* Apostolescu; *C. concinna* Triebel; *C. bambruggensis* Keij; *Leguminocythereis genappensis* Keij; *L. striatopunctata* (Roemer); *L. scrobiculata* (Munster); *Bairdoppilata gliberti* Keij; *Alatacythere cornuta* (Roemer); *Monsmirabilia subovata* (Roemer); *M. foveolata* (Bosquet); *M. oblonga* (Apostolescu); *Cytherelloïdea dameriacensis* Apostolescu; *C. hyeroglyphica* (Bosquet); *Triginglymus bosquetiana* (Jones et Sherborn); *Bradleya kaaschiteri* Keij.

Dix-huit espèces sur dix-neuf sont typiquement lutétiennes. La dernière, *Bradleya kaaschiteri* était considérée comme caractéristique du Lédien (3) jusqu'à sa découverte par Keij (4) dans le Lutétien supérieur de Damery.

Une telle concordance de microfaune ne peut être considérée comme fortuite, et la similitude des associations de Foraminifères et d'Ostracodes a certainement plus de valeur stratigraphique que des considérations s'appuyant sur une seule espèce de Nummulites. C'est pourquoi il me semble logique d'établir *une corrélation stratigraphique entre le Lédien belge et le Lutétien supérieur du bassin de Paris*. Deux conséquences découlent

de cette hypothèse : l'une serait l'*abandon du terme Lédien dans l'échelle stratigraphique du bassin de Paris*, l'autre serait de poser une fois de plus *le problème des rapports de l'Auversien du bassin de Paris avec le Bartonien anglo-belge.*

Il apparaît d'ailleurs probable qu'une corrélation rigoureuse, s'appuyant sur des surfaces isochrones, se heurtera à de grandes difficultés dans des bassins aussi particuliers que ceux de Paris, de Bruxelles, de Londres et du Hampshire. La brièveté de nos étages éocènes par rapport à ceux des séries primaire et secondaire, exigerait peut-être le regroupement de certains d'entre eux dans des subdivisions de valeur plus générale, pour lesquelles le choix d'un stratotype s'avérera délicat, en raison de la grande variété des dépôts et de leur faune essentiellement néritique.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) Y. Le Calvez et Ch. Pomerol, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2268.

(2) D. Curry, *Proc. Geol. Ass.*, 48, P. 3, 1937, p. 229-246.

(3) A. J. Keij, *Inst. Roy. Sc. Nat. Belgique*, Mém. n° 136, 1957, 210 pages, 23 planches.

(4) A. J. Keij, *Note on the Lutetian Ostracoda of Damery (Marne), France*, Konink, Nierdeland. Akademie van Wetenschappen, Amsterdam, 1958, p. 63-73, 2 planches, 1 tableau.

(*Laboratoire de Géologie du S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris.*)

VOLCANOLOGIE. — *Sur les gaz occlus dans diverses roches volcaniques de la Montagne-Pelée (Martinique).* Note de MM. **Marcel Chaigneau** et **Maurice Debrune**, présentée par M. René Fabre.

Tous les mélanges gazeux obtenus à partir de roches émises par la Montagne-Pelée, en 1902 et en 1929, renferment les mêmes constituants : SO_2, CO_2, CO, CH_4, H_2, N_2, gaz rares, et sont exempts d'oxygène. La teneur élevée en hydrogène est, dans le cas présent, caractéristique des nuées ardentes.

Une étude antérieure sur la dacite de l'aiguille de la Montagne-Pelée (Martinique) [1] a permis, non seulement de préciser la nature et la composition des gaz occlus, mais encore de montrer que la teneur en anhydride sulfureux est plus élevée dans les pyroxènes que dans les minéraux plus riches en silice qui y sont associés. Nous avons poursuivi ces investigations sur différentes roches de ce volcan représentées par des fragments, d'une part, des nuées ardentes de 1902 et de 1929, d'autre part, du dôme de 1929.

En tenant compte des observations précédentes, relatives à l'importance que présente la granulation de l'échantillon mis en œuvre, les prises d'essai ont été pulvérisées de façon à passer entièrement au tamis d'une ouverture de maille de 0,16 mm. Des expériences préliminaires ont encore confirmé, sans exception, que cette dernière condition est nécessaire pour extraire le maximum de gaz occlus en opérant sous vide, par élévation croissante de la température jusqu'à 1000°, en 3 h.

Les analyses ont montré que les divers constituants sont identiques à ceux qui sont occlus dans l'aiguille de 1902 : anhydride sulfureux, anhydride carbonique, oxyde de carbone, méthane, hydrogène, azote et gaz rares. De même, on constate l'absence d'oxygène et d'hydrogène sulfuré. Cependant, il convient d'exprimer une réserve pour ce dernier composé au sujet du dôme de 1929 qui en libère des traces non dosables. La présence d'hydrogène sulfuré a d'ailleurs été signalée par A. Lacroix dans des fumerolles de la rivière Blanche.

Les résultats analytiques sont rassemblés dans les tableaux ci-après où nous avons rapporté la composition des gaz recueillis, dans les mêmes conditions, à partir de l'aiguille de 1902.

Composition procentuelle des gaz anhydres.

N°	SO_2.	CO_2.	CO.	CH_4.	H_2.	N_2(+ g. r).
I..........	9,4	70,7	16,9	0,8	0,7	1,5
II.........	1,4	51,8	15,7	2,0	27,7	1,4
III........	3,5	63,6	18,5	1,4	10,7	2,3
IV.........	3,6	76,9	11,6	1,5	3,5	2,9

Volumes (en millilitres) de gaz anhydres par gramme de roche.

N°	SO_2.	CO_2.	CO.	CH_4.	H_2.	N_2(+ g. r).	Volume total.
I.........	0,155	1,173	0,279	0,013	0,010	0,024	1,659
II.........	0,016	0,627	0,190	0,024	0,335	0,017	1,209
III.........	0,041	0,747	0,217	0,016	0,125	0,027	1,175
IV.........	0,029	0,631	0,095	0,012	0,028	0,023	0,821

I, aiguille de 1902; II, nuée ardente de 1902; III, nuée ardente de 1929; IV, dôme de 1929.

La comparaison entre les deux roches émises en 1902 (nos I et II) fait ressortir, pour la nuée, un pourcentage en hydrogène particulièrement élevé. Par contre, le volume de gaz et la teneur en anhydride sulfureux sont inférieurs à ceux de l'aiguille.

En 1929, la quantité d'hydrogène est encore bien supérieure pour la nuée, par rapport au dôme. Il en est de même pour la totalité des gaz extraits. Mais la composition procentuelle en anhydride sulfureux est sensiblement la même dans les deux roches.

De plus, si l'on considère la somme $CO_2 + CO$, on met en évidence une similitude entre l'aiguille de 1902 et le dôme de 1929 auxquels correspondent les valeurs respectives de 87,6 et 88,5 %. Une telle comparaison est impossible au sujet des nuées qui, par contre, se différencient nettement des autres roches par le volume total de gaz occlus et surtout par la forte teneur en hydrogène. Ce dernier phénomène n'est pas singulier et peut être rapproché des observations faites à partir des laves basiques du Nyiragongo ([2]) et principalement de diverses andésites examinées par R. T. Chamberlin ([3]), bien que cet auteur ait opéré à une température inférieure à 1000°.

En outre, nous avons dosé l'eau retenue par chacun des échantillons, selon la technique mise au point par M. L. Hackspill et ses collaborateurs ([4]), ([5]), en opérant à 1000°. Les résultats obtenus, exprimés en milligrammes par gramme de roche, sont les suivants :

Aiguille de 1902	2,818
Nuée de 1902	2,076
Nuée de 1929	6,281
Dôme de 1929	1,116

Il semble prématuré d'établir, dès maintenant, une relation entre la teneur en eau et la quantité d'hydrogène occlus.

Conclusion. — 1° Les roches de la Montagne-Pelée, émises à des dates et dans des conditions différentes, renferment des quantités diverses de gaz. Toutefois, ces derniers sont, dans tous les cas, représentés par les mêmes constituants, en proportions variables, selon les conditions de leur apparition.

2° La teneur élevée en hydrogène contribue notamment à différencier les roches volcaniques projetées par les nuées ardentes de celles qui ont émergé avant ou après les phases paroxysmales.

3° On remarque une identité qualitative entre les gaz retenus par les roches et les gaz fumeroliens recueillis à proximité du cratère, immédiatement après l'éruption de 1902 (6), à l'exclusion de l'anhydride sulfureux. La présence de ce dernier, en effet, a été signalée par A. Lacroix, mais n'a pas été mentionnée par Moissan dans ses analyses. Il est vraisemblable que sa disparition est due au mode de transvasement, pratiqué au laboratoire, qui ne permettait pas d'extraire les gaz dissous dans l'eau de condensation conservée dans les flacons de prélèvement.

Cette identité serait en faveur de l'hypothèse d'une occlusion gazeuse dans les édifices moléculaires des minéraux, lors de leur formation.

(1) M. Chaigneau et M. Debrune, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2427.
(2) M. Chaigneau, R. Fabre et H. Tazieff, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 561-564.
(3) R. T. Chamberlin, Publ. n° 106, Carnegie Instit., Washington, 1908.
(4) L. Hackspill et G. d'Huart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 35, 1924, p. 800-803.
(5) L. Hackspill et G. de Heeckeren, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 59.
(6) H. Moissan, *Comptes rendus*, 135, 1902, p. 1085 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, (3), 29, 1903, p. 434-437.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur l'apparition brusque de vents de secteur Est en hiver dans la stratosphère moyenne et élevée et la manifestation progressive de ce phénomène entre le 20e et le 50e degré de latitude Nord, au voisinage du méridien de Paris.* Note (*) de M. **Georges Barbé**, présentée par M. André Danjon.

En 1960 entre la 2e ou la 3e décade de janvier et la 1re décade de février des vents de secteur Est ont été mesurés entre les altitudes 20 et 30-35 km dans chacune des quatre stations de sondages situées respectivement aux latitudes approximatives 50°, 32°, 27° et 20° Nord. Le phénomène dont l'apparition est brutale a débuté au voisinage de l'Équateur pour se manifester, au bout de quelques jours, aux latitudes tempérées.

Au-dessus de la région parisienne la direction largement prépondérante du vent en hiver, de la fin d'août à la fin d'avril généralement, dans la stratosphère moyenne et élevée : au-dessus du niveau 20 km, est de secteur Ouest. C'est ce que nous avons dénommé, par ailleurs ([1]), la mousson stratosphérique d'hiver, par opposition à la mousson stratosphérique d'été qui est de secteur Est entre le début de mai et la fin d'août.

Nous avons mis par ailleurs en évidence ([2]) l'existence, en hiver, durant certaines années de périodes de plusieurs jours à plusieurs semaines consécutives au cours desquelles le vent est de secteur Est à l'intérieur de la même couche.

Ce même phénomène qui a été observé au-dessus de la région parisienne en 1957 du 2 février au 13 mars 1957 ([2]) l'a été à l'Observatoire de Magny-les-Hameaux (Seine-et-Oise) en 1960 du 25 (24) janvier au 2 (3) février inclus (*fig.* 1).

Nous disposons, par ailleurs, au cours de la même période, de mesures analogues concernant le vent en altitude dans trois stations du continent africain situées au voisinage du méridien de Paris, respectivement aux latitudes approximatives 32°, 27° et 20° Nord.

Le renversement des vents au secteur Est au-dessus de 20 km d'altitude et jusqu'à l'altitude maximale de sondage voisine de 30 km a été constaté dans chacune des trois stations (*fig.* 2, 3 et 4) sensiblement au cours de la même période, c'est-à-dire :

— latitude 32° N du 20 janvier au 1er février inclus;
— » 27° N du 20 » au 30 janvier au plus tard;
— » 20° N du 15 » au 27 janvier.

Ces données mettent en évidence que l'apparition du phénomène se produit d'abord aux basses latitudes; en particulier, il est manifeste qu'un décalage de 5 jours environ a lieu entre les latitudes 27° et 32° Nord et la région parisienne.

Par ailleurs, il a été établi ([3]), ([4]), ([5]) qu'en hiver la circulation à l'intérieur de la couche 20-30 km n'est pas entièrement zonale, mais que si l'on se réfère à des niveaux déterminés, il existe des centres d'action : anticyclones, dépressions, dont l'étendue en longitude peut être limitée à quelques dizaines de degrés.

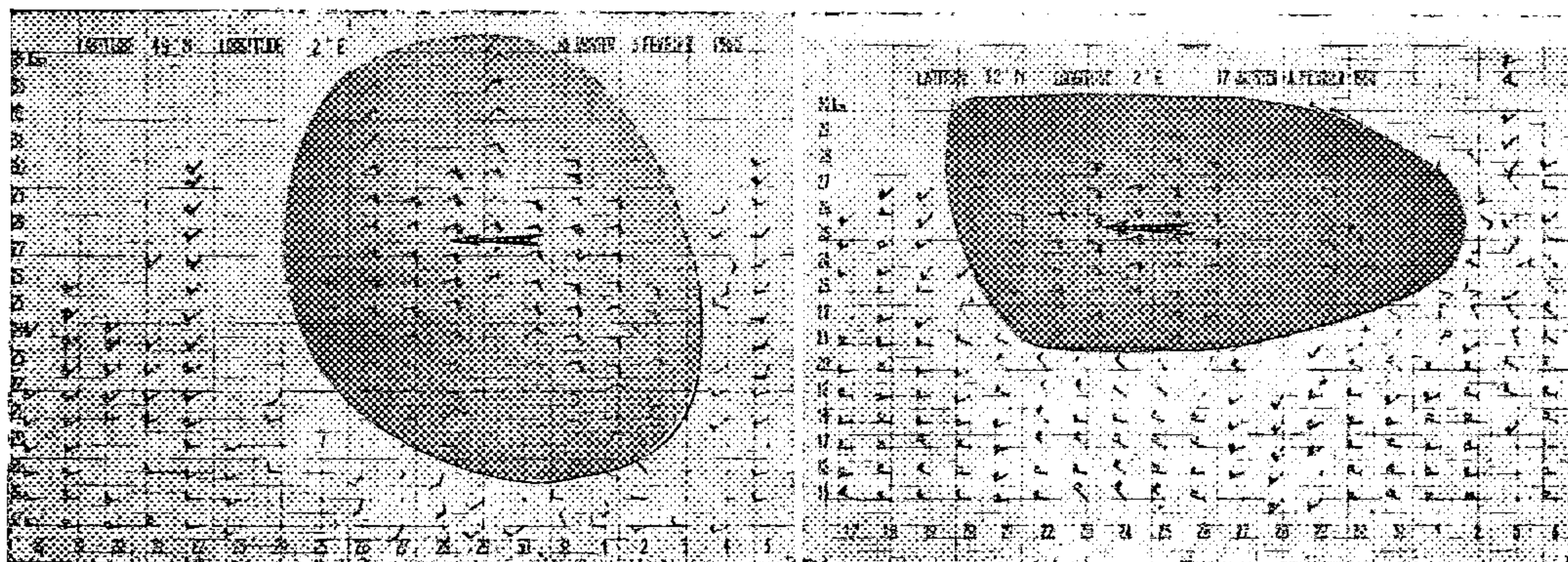


Fig. 1. Fig. 2.

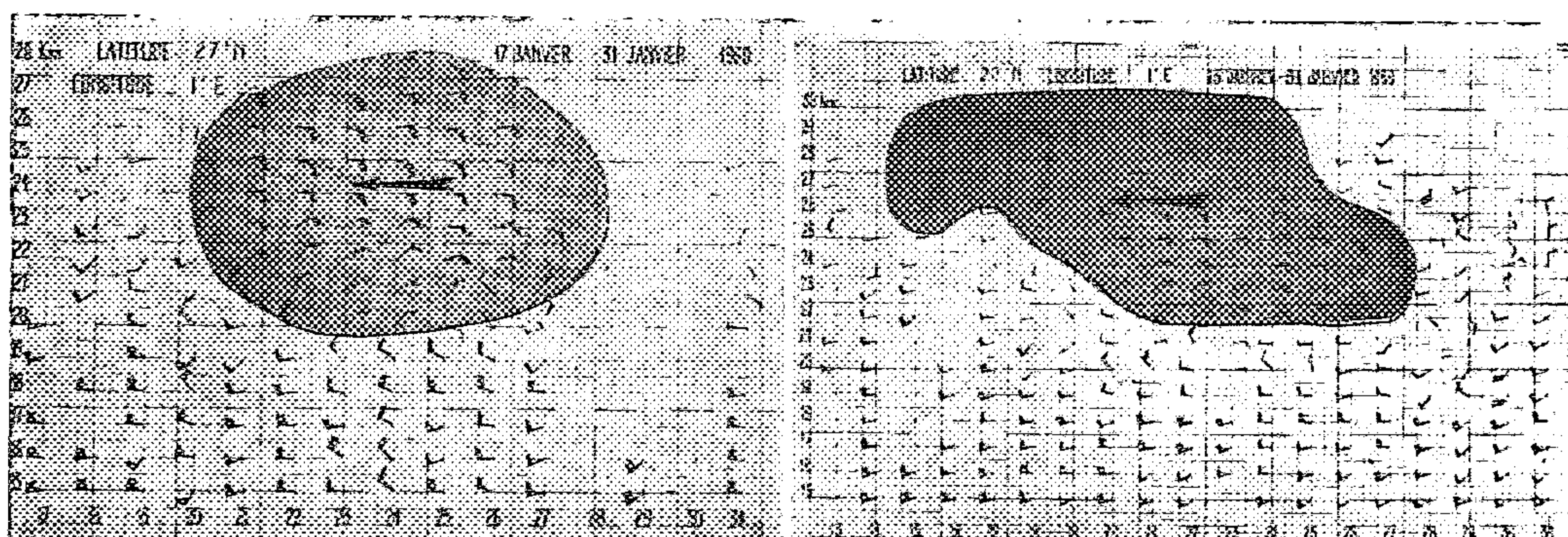


Fig. 3. Fig. 4.

Direction et vitesse des vents :

Sud 5 nœuds

Est 10 nœuds

Ouest 50 nœuds

La question se pose de donner à l'existence des vents d'Est stratosphériques en hiver une interprétation.

On peut faire l'hypothèse qu'il s'agit là d'un phénomène dont la cause est extra-terrestre : une variation de l'énergie rayonnée arrivant à la limite supérieure de l'atmosphère.

Au cours du mois de mars 1961 l'altitude moyenne de sondages quotidiens effectués à Magny-les-Hameaux a dépassé 36 km et trois sondages ont dépassé l'altitude de 40 km.

Ces mesures ont montré que la couche de vents d'Est — en hiver — est généralement limitée supérieurement, le plus souvent, dès le niveau 35-37 km, les vents retournant au secteur Ouest au-dessus de cette dernière altitude.

Le degré de permanence de cette circulation d'Est, son absence de variation diurne donnent à penser qu'il pourrait s'agir là d'un phénomène d'absorption accroissant la température de l'air à l'intérieur d'une couche d'épaisseur limitée : entre 16-20 et 30-35 km et provoquant, à l'intérieur d'une couche décalée par rapport à la précédente de quelques kilomètres vers les altitudes supérieures, un renversement correspondant du gradient méridien de pression.

Si l'on admet l'hypothèse ci-dessus, il s'agirait donc là d'un phénomène planétaire qui devrait se manifester aussi bien dans l'hémisphère Sud que dans l'hémisphère Nord et qui pourrait de plus être susceptible d'être accompagné, avec un décalage dans le temps à préciser, d'une modification de la circulation atmosphérique dans la basse stratosphère et dans la troposphère. On disposerait ainsi d'une approche nouvelle de cet important problème pratique resté jusqu'à présent sans solution rationnelle de la prévision à échéance de quelques semaines et même de celui de la prévision saisonnière ([3]).

Il convient toutefois de remarquer que l'hypothèse ci-dessus ne permet pas d'expliquer le fait d'expérience d'une circulation zonale fragmentée.

(*) Séance du 24 mai 1961.
([1]) G. D. Barbé, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2025.
([2]) G. D. Barbé, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 493.
([3]) G. D. Barbé, *La Météorologie*, n° 56, octobre-décembre 1959.
([4]) *Cartes quotidiennes : topographie de la surface de niveau* 10 mb (30 km). *Hémisphère Nord*, Inst. f. Met. U. Geophys. d. f. Univers., Berlin.
([5]) R. Scherhag, *Journal of Meteorology*, 17, n° 6, décembre 1960.

(Établissement d'Études et de Recherches de la Météorologie nationale, Observatoire de Magny-les-Hameaux.)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur les variations de la vitesse du vent et de la concentration de l'ozone.* Note (*) de M. **Michel Kiveliovitch** et Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Jean Coulomb.

On a pu mettre en évidence des coïncidences entre les variations de la vitesse du vent et la teneur de l'air en ozone au niveau du sol.

La station scientifique du Val-Joyeux effectue régulièrement des enregistrements de la concentration de l'ozone dans la couche au niveau du sol, ainsi que des mesures de la vitesse et de la direction du vent; nous possédons ces deux séries de mesures sans interruption grave depuis le 30 novembre 1953; les résultats, portés sous forme de courbes sur le même graphique font soupçonner une nette influence de la vitesse du vent sur la concentration de l'ozone; nous avions déjà observé que par vent inférieur à 3 nœuds, la mesure de la teneur en ozone tombe à des valeurs très faibles et qui ne correspondent pas à la valeur moyenne dans les environs de la station (1), la présence même de l'observatoire étant une cause active de destruction de l'ozone. Mais l'examen des courbes nous a montré que très fréquemment les variations de la concentration en ozone suivent celles de la vitesse du vent, la teneur croissant immédiatement quand la force du vent croît, et décroissant en moyenne plus lentement quand elle décroît. Bien entendu il n'y a pas de relation stricte et la teneur en ozone est fonction d'autres facteurs que le vent. Mais il est important de préciser l'existence et la nature de cette relation avec le vent qui pourrait masquer les variations de l'ozone dues à d'autres causes.

C'est dans ce but que nous nous sommes tournés vers les méthodes statistiques. Nous avons adopté comme éléments de nos deux séries les valeurs de la concentration en ozone au niveau du sol d'une part, de la vitesse du vent d'autre part, toutes les 3 h, suivant un usage courant en météorologie.

En appliquant brutalement le calcul classique des corrélations, on obtient pour le coefficient de corrélation des valeurs voisines de zéro (sauf pour un seul cas); les calculs ont été faits pour différents mois de l'année. Si la variation est brusque à la montée, elle est lente à la décroissance et c'est pourquoi il est difficile par des méthodes courantes d'établir la liaison. Possédant un très grand nombre d'observations à la même station (sept années consécutives), nous avons cherché à vérifier cet effet par d'autres méthodes plus souples. Il s'est avéré par des comparaisons partielles, par exemple année par année ou trimestre par trimestre ou mois par mois, c'est-à-dire environ pour 2 400 ou pour 720 ou pour 240 obser-

vations, qu'un test assez simple se vérifie d'une façon étonnante. Il s'agit de la comparaison du nombre relatif des maximums (ou minimums) des deux séries considérées.

On trouve, pour l'année 1956, pour 2 647 observations :

	Nombre des maximums.	
Période.	Vitesse du vent.	Ozone.
Année	555	549
1er trimestre	142	146
2e »	140	165
3e »	126	104
4e »	147	134
Mars	52	56
Mai	45	59
Juillet	59	46
Octobre	53	53

Pour les mois, on a choisi des mois où l'on a pu observer un mois presque complet.

Un deuxième test qui se vérifie assez bien est la comparaison du nombre de phases. Nous appelons phase l'intervalle compris entre un maximum et un minimum qui le suit (ou inversement); un minimum suivi d'un maximum représente une phase croissante. On appelle phase 1 le cas où entre un maximum et un minimum qui le suit, on n'a pas de points intermédiaires. On appelle phase i, le cas où entre le maximum et le minimum (ou inversement) on a $i-1$ points intermédiaires. On trouve, en comparant les deux séries d'observations du vent et de l'ozone pour l'année 1956, au total 2 647 observations.

	Vent.	Ozone.		Vent.	Ozone.
Phase 1 croissante	238	248	Phase 1 décroissante	230	235
» 2 »	127	142	» 2 »	122	132
» 3 »	79	76	» 3 »	67	65
» 4 »	111	83	» 4 »	136	116
TOTAL	555	549	TOTAL	555	548

Une étude détaillée sera publiée ultérieurement, mais ces quelques exemples nous permettent de formuler les remarques suivantes :

1° Il existe une relation statistique positive entre la vitesse du vent et la teneur en ozone au sol; cet effet est sans doute dû au brassage des basses couches de l'atmosphère qui est plus énergique quand la turbulence est plus grande; or la turbulence augmente lorsque la vitesse du vent augmente; ce brassage amène au sol des particules d'air provenant de quelques mètres ou de quelques dizaines de mètres au-dessus du sol, région où l'ozone s'est trouvé relativement protégé de la destruction par le sol et l'activité humaine; nous avons en effet montré qu'en élevant la prise d'air, on obtient des valeurs plus élevées de la concentration (2).

2° La méthode classique a échoué parce que, si les phases croissantes des deux séries sont pratiquement simultanées, les phases décroissantes sont décalées, la teneur en ozone étant en retard et de façon variable sur la vitesse du vent.

3° Pour éliminer cette influence du vent, la recherche de corrélations avec des phénomènes géophysiques devra, dans certains cas, être effectuée sur des moyennes journalières (ou autres) de la teneur en ozone, et non sur les valeurs instantanées.

4° Il sera préférable d'étudier les phénomènes en comparant de façon continue les maximums des deux courbes représentatives.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) A. Vassy et I. Rasool, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 298.

(2) A. Vassy, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 571.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, Paris.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Découverte d'un Australopithéciné dans le Villafranchien du Tchad.* Note (*) de M. **Yves Coppens**, présentée par M. Jean Piveteau.

Un fragment de crâne d'une nouvelle espèce du genre *Australopithecus*, ou peut-être d'un genre nouveau découvert dans une formation villafranchienne du Nord du Tchad, agrandit à tout le continent africain l'aire d'extension de ce groupe.

Au cours d'une mission paléontologique du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Institut Équatorial de Recherches et d'Études Géologiques et Minières dans le Nord du Tchad, nous avons découvert un fragment de crâne d'un Anthropomorphe du groupe des Australopithécinés.

Le gisement, situé à environ 200 km à l'Ouest - Sud-Ouest de Largeau, a été découvert par M. Jacques Barbeau, géologue à l'Institut Équatorial; il s'agit d'une formation lacustre d'une vingtaine de mètres de puissance, composée d'une série verticale de bancs de sable meuble ou consolidé en plaquettes et dont les épaisseurs varient beaucoup latéralement.

La présence d'un Éléphant très archaïque par ses caractères dentaires (brachyodontie, fréquence laminaire de 4, épaisseur de l'émail) et sans doute apparenté au groupe « *africanavus* », plaide en faveur de la très grande ancienneté de la faune, peut-être Villafranchien inférieur.

Très fossilisée, la pièce référable à un Australopithéciné est un fragment de crâne et de face compris entre frontal et maxillaire, ce dernier usé jusqu'au sommet des alvéoles dentaires; elle permet néanmoins l'observation de toute une série de caractères suffisante pour statuer sur sa nature.

Le bourrelet sus-orbitaire est très faible; les nasaux, très courts, ne montent pas entre les frontaux mais contactent ces os par une suture transversale rectiligne; transversale et rectiligne est aussi le prolongement de cette suture entre le frontal d'une part, et la branche montante du maxillaire et l'unguis d'autre part. Bien qu'il manque, il est facile de s'assurer que le bord inférieur des nasaux se trouvait dans un plan supérieur au bord inférieur des orbites. La terminaison faciale de l'arcade zygomatique s'infléchit brusquement pour former une pommette; au-dessous se creuse la fosse canine. Le trou sous-orbitaire paraît unique; le malaire est épais, le maxillaire large. L'extrémité supérieure des alvéoles de la canine et des incisives droites indique que la canine était de taille réduite et qu'il n'existait pas de diastème entre elle et les incisives.

Tous ces caractères permettent de ranger cet Anthropomorphe parmi les Australopithécinés.

La faiblesse du bourrelet sus-orbitaire, le fort prognatisme et l'existence d'un front nous font le rapprocher génériquement à *Australopithecus*.

Enfin quelques caractères particuliers nous inciteront sans doute à le distinguer spécifiquement : notons la grande largeur du crâne, la courbure du bourrelet sus-orbitaire, la réduction de la constriction post-orbitaire, l'existence du trou sus-orbitaire, la grande taille des orbites, la particulière inflexion de la terminaison faciale de l'arcade zygomatique, la massivité du molaire, la présence d'un léger bourrelet joignant les incisives à l'angle inféro-interne de l'orbite.

La septentrionalité de cette découverte agrandit à tout le continent africain l'aire d'extension des Australopithécinés.

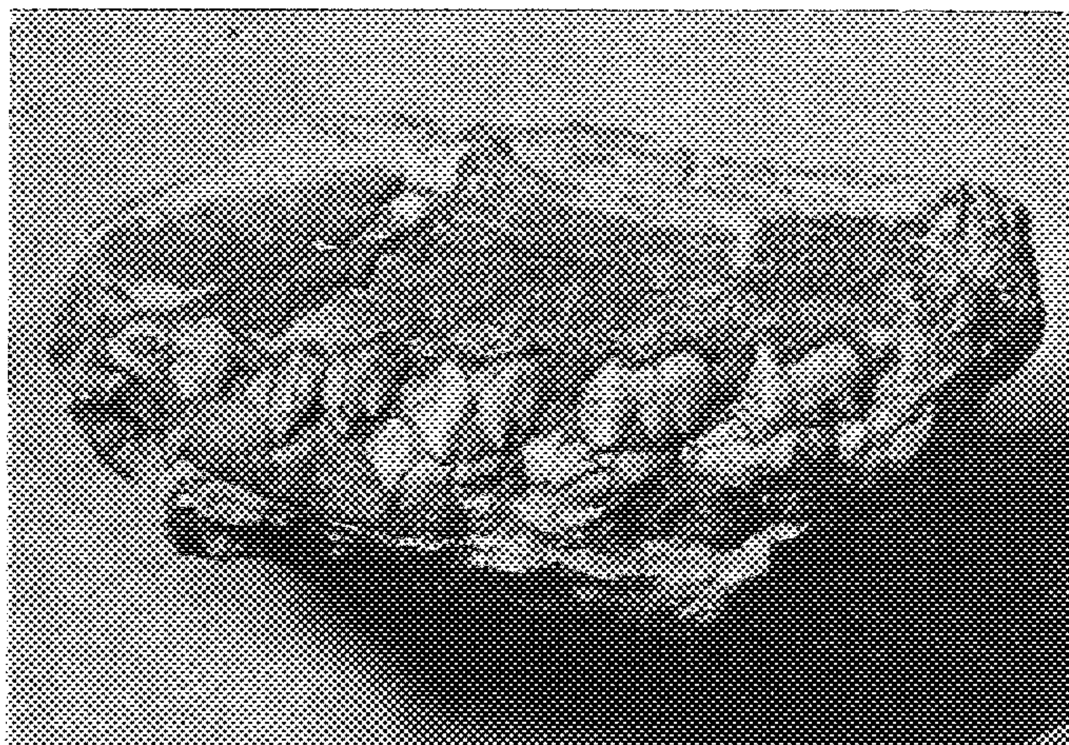
(*) Séance du 29 mai 1961.

PALÉONTOLOGIE. — *Un nouveau Tritylodonte du Trias supérieur du Basutoland (Afrique du Sud).* Note (*) de M. LÉONARD GINSBURG, présentée par M. Jean Piveteau.

Découverte d'un Tritylodonte nouveau dans les Bed beds supérieurs de la série du Stormberg, au Basutoland. Forme voisine de *Tritylodon*, mais plus petite et plus svelte. Molaires supérieures toutes identiques entre elles, à trois tubercules externes.

Les Tritylodontes forment un petit groupe de Reptiles mammaliens très évolués qui ont vécu principalement au Trias supérieur et dont certains représentants sont connus jusque dans le Dogger. La forme la plus célèbre connue, *Tritylodon longævus*, provient des Red beds du Stormberg du Basutoland. Les genres *Bienotherium* et *Lufengia*, du Yunnan, et les genres européens *Oligokyphus*, *Stereognathus*, *Chalepotherium* et *Triglyphus* appartiennent au même groupe.

En 1959, au cours d'une expédition géologique en Afrique du Sud, F. Ellenberger, J. Fabre et moi-même avons récolté à Likhoele près de Mafeteng au Basutoland, dans un niveau fossilifère des Red beds supérieurs du Stormberg, c'est-à-dire dans le même niveau qui a fourni l'exemplaire de *Tritylodon longævus*, les restes d'une tête d'un nouvel échantillon de Tritylodonte. Le museau est bâti sur le même modèle que celui de *Tr. longævus* mais il est moins trapu, plus haut et plus svelte; la partie antérieure est moins renflée et la face externe des os maxillaires est verticale et non bombée.



Likhoelia ellenbergeri, nov. gen., nov. sp.,
fragments de maxillaire droit et de mandibule droite en occlusion dentaire.
(Grandeur naturelle × 2,5.)

Des dents supérieures, seules PC_3, PC_4, PC_5 et PC_6 sont bien conservées. Elles sont morphologiquement identiques entre elles et formées par trois rangées de tubercules. La rangée interne a trois pointes. La rangée externe est composée de trois tubercules d'importance régulièrement croissante d'avant en arrière. Chez *Tritylodon longævus*, il n'y a que deux tubercules externes aux mêmes dents et la sixième post-canine est différente de la cinquième, avec un gros tubercule antérieur, arrondi, gros, bien séparé du tubercule postérieur et tombant en avant verticalement. Ces différences entre *Tritylodon longævus* et l'animal de Likhoele sont assez importantes pour séparer génériquement les deux formes. Je propose de nommer la dernière *Likhoelia ellenbergeri*.

L'arrière-crâne, dans sa partie conservée, montre, sur sa face ventrale, le basi-occipital et le parasphénoïde formant un promontoire terminé en avant en chevron et séparé de l'épiptérygoïde par une profonde dépression au fond de laquelle s'ouvre le canal carotidien. Cette disposition est exactement celle observée chez *Bienotherium* et *Oligokyphus*, de même que la position du foramen ptérygo-paraoccipital, des fenêtres ovale et ronde et du trou jugulaire.

Il apparaît donc que les trois arrière-crânes connus de Tritylodontes sont bien semblables entre eux et donc que malgré sa vaste répartition géographique, le petit groupe des Tritylodontes est extrêmement homogène.

(*) Séance du 29 mai 1961.

MYCOLOGIE. — *Variation du nombre des noyaux dans les articles mycéliens des Discomycètes, en rapport avec la systématique et la phylogénie.* Note (*) de M. **Paul Berthet**, présentée par M. Roger Heim.

Les articles mycéliens, constamment cœnocytiques chez les Operculés, sont uninucléés chez la plupart des Inoperculés.

Ayant obtenu, à partir de sporées, des cultures pures d'assez nombreuses espèces de Discomycètes, nous avons étudié la répartition des noyaux dans les articles mycéliens d'une soixantaine d'entre elles, en culture sur lame, sous pellicule de collodion. Nos résultats montrent clairement que la distinction fondamentale entre Operculés et Inoperculés, introduite dans ce groupe par Em. Boudier d'après le mode de déhiscence de l'asque, trouve également sa justification au niveau de la cytologie du mycélium. Les Operculés se sont montrés tous sans exception pourvus d'un mycélium aux articles cœnocytiques. Quant aux Inoperculés, leurs familles les plus représentatives et les plus riches en espèces ont montré un mycélium aux articles uninucléés. Ce n'est qu'au niveau des groupes considérés comme évolulés, en raison notamment du mode de déhiscence des asques de certains d'entre eux qui les rapproche des Operculés ([1]) que nous avons noté la présence d'articles mycéliens cœnocytiques (Sclérotiniacées, certaines Géoglossacées). Jusqu'à présent nous avons étudié les espèces suivantes :

1. Discomycètes inoperculés.

Phacidiacées : *Propolis faginea* Schrad. : articles uninucléés.

Dermatéacées : *Pyrenopeziza mercurialis* Boud., *Tapesia retincola* (Rab.) Karst., *Mollisia sp.* : mycélium à articles uninucléés.

Hyaloscyphacées : *Trichoscypha calicyformis* (Vel. ex Wild.) Grelet, *Dasyscypha virginea* (Batsch ex Fr.) Fuckel, *D. crucifera* (Phil.) Sacc., *D. diminuta* (Rob.) Sacc., *D. palearum* (Desm.) Massee, *D. crystallina* (Fuck.) Sacc., *D. spireæcola* (Karst.) Sacc., *Lachnella sulfurea* (Pers.) Quel., *Arachnopeziza aurelia* (Pers.) Fuckel, *Hyaloscypha hyalina* (Pers.) Boud., *Micropodia pteridina* (Nyl.) Boud. : articles uninucléés.

Hélotiacées : *Pezizella alniella* (Nyl.) Dennis, *Pachydisca læta* Boud., *Calycella citrina* (Hedw. ex Fr.) Quel., *Calycella sulfurina* (Quel.) Boud., *Chlorosplenium æruginosum* (Fr.) De Not., *Helotium subcorticale* Vel., *H. imberbe* (Bull. ex Fr.) Fr., *H. sallicellum* (Fr.) Fr., *H. scutula* (Pers. ex Fr.) Karst., *H. populinum* Fuckel, *H. fructigenum* (Bull. ex Fr.) Fuck. *H. herbarum* (Pers. ex Fr.) Fr., *H. calyculus* (Sow. ex Fr.) Fr., *H. gemmarum*

Boud., *H. perula* (Pers.) Boud., *Belonidium albidum* Grel. et Croz., *Coryne sarcoides* (Jacq. ex Fr.) Tul. : articles mycéliens uninucléés.

Géoglossacées : *Spathularia flavida* (Pers.) Fr. et *Cudonia circinans* (Pers.) Fr. ont un mycélium aux articles plurinucléés; les noyaux sont particulièrement nombreux dans l'article terminal (jusqu'à une vingtaine). *Mitrula paludosa* Fr. a, au contraire, un mycélium aux articles uninucléés. Toutefois chez ce dernier des articles des parties âgées de la culture peuvent avoir jusqu'à cinq noyaux.

Sclérotiniacées : *Ciboria rufo-fusca* Weberb., *Rutstrœmia echinophila* (Bull. ex Mérat) von Höhnel, *R. firma* (Pers. ex Fr.) Karst., *R. articulata* Vel., *R. elatina* (Alb. et Schw.) Rehm : les quatre premières espèces ont un mycélium aux articles cœnocytiques (trois à dix noyaux par article), sauf dans les régions âgées où des recloisonnements peuvent isoler des noyaux dans certains articles. La dernière espèce, en revanche, possède un mycélium dont tous les articles sont uninucléés.

2. Discomycètes operculés.

Sarcoscyphacées : *Plectania coccinea* (Scop. ex Fr.) Fuck., *Urnula craterium* (Schw.) Fr., *Phillipsia domingensis* Berk. : articles plurinucléés. Noyaux plus nombreux dans chaque article que chez la famille précédente.

Humariacées : *Sepultaria Sumneri* (Berk.) Cooke, *Anthracobia melaloma* (Alb. et Schw.) Boud., *Peziza aurantia* Pers.: articles contenant un grand nombre de noyaux.

Aleuriacées : *Aleuria vesiculosa* (Bull.) Fr., *A. amplissima* Boud., *A. umbrina* Boud., *A. asterigma* Vuill., *A. violacea* (Pers.) Fr., *A. nivalis* (Heim et Rémy), *A. sylvestris* Boud. : mycélium aux articles plurinucléés, tout à fait comparable à celui des Humariacées.

Helvellacées : *Physomitra infula* (Schaeff.) Boud., *P. esculenta* (Pers.) Boud. : nombreux noyaux dans chaque article (près de 60 parfois chez *P. infula*).

Morchellacées : *Morchella rotunda* Pers., *M. hortensis* Boud., *M. costata* Vent., *Ptychoverpa bohemica* (Kromb.) Boud., *Disciotis venosa* (Fr. ex Pers.) Boud. : articles contenant de très nombreux noyaux (jusqu'à une cinquantaine).

Il est frappant de constater que plus on s'adresse à des espèces ayant atteint un haut degré d'organisation, plus les échecs sont nombreux dans l'obtention des cultures. C'est ainsi que parmi les Inoperculés nous n'avons enregistré d'échec qu'avec certaines Géoglossacées. Chez les Operculés, si le mycélium des Sarcoscyphacées et des Morchellacées s'obtient facilement, il n'en va pas de même avec les autres familles. Les tentatives infructueuses ont été nombreuses avec les Humariacées (g. *Lachnea*, *Scutellinia*, *Cheilymenia*, *Peziza*, *Coprobia*, *Caloscypha*), les Aleuriacées

(g. *Galactinia*, *Sarcosphæra*, *Plicaria*, *Pustularia*, *Otidea*), les Helvellacées (g. *Helvella*, *Leptopodia*, *Cyathipodia*, *Macropodia*). Ni les ensemencements ni les bouturages ne réussissant pour ces espèces, on peut considérer que ces échecs correspondent à d'autres exigences trophiques, et non à des difficultés de germination. Ils révèlent donc des différences d'ordre physiologique entre genres ou familles classiquement définies par la morphologie.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) *Voir* M. Chadefaud, *Rev. Myc.*, 9, 1944, p. 3-14 et Mme M. Le Gal, *Les Discomycètes de Madagascar*, Paris, 1953, p. 406-409.

(*Laboratoire de Microbiologie et Mycologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Développement de l'embryon chez le* Lathyrus latifolius *L.* Note (*) de M[lle] **Marie-José Goursat**, présentée par M. René Souèges.

Le développement de l'embryon chez le *Lathyrus latifolius* L. est irrégulier. Toutes les formes embryonnaires se rattachent dans la seconde période de la classification embryogénique, au mégarchétype VI, mais se répartissent dans les onzième, treizième et quinzième groupes. Le développement de cette plante est ainsi différent de celui des *Orobus*, qui entrent dans le treizième groupe.

Le genre *Lathyrus* groupe toutes les Viciées caractérisées par des fleurs axillaires, solitaires ou en grappes lâches, par un tube staminal courbé à angle droit, par un style aplati, non creusé en gouttière, et épousant la forme générale de l'androcée. Font partie d'une section *Archilathyrus* les espèces qui ont un rachis foliaire terminé en vrille rameuse ou, plus rarement, aplati, foliacé, dépourvu de vrille. A une section *Orobus* se rattachent, par contre, les espèces qui ont des feuilles à rachis terminé en arête courte [1]. On fait souvent de ces deux sections des genres indépendants.

Nous possédons actuellement des données très précises sur l'embryogénie des *Orobus* [2] mais nous ne savons rien sur celle des *Archilathyrus*. C'est pourquoi nous nous sommes attachée à déterminer les lois du développement de l'embryon chez un *Archilathyrus*, le *Lathyrus latifolius* L. dont on fait parfois une variété du *Lathyrus silvestris* L.

Au proembryon bicellulaire (*fig.* 1) fait suite une tétrade première de la catégorie C_1 (*fig.* 2, 3, et 4). L'étage inférieur *cb* intervient seulement dans la construction d'une partie du suspenseur. Toutes les potentialités constructives de l'embryon sont donc accumulées dans les deux descendantes *cc* et *cd* de la cellule supérieure *ca* du proembryon bicellulaire. Il se forme, à partir de ces deux cellules une tétrade seconde qui appartient encore à la catégorie C_1 (*fig.* 6, 7 et 8). Les cellules inférieures de l'étage *cd* interviennent seulement dans la formation de deux cellules vésiculeuses plurinucléées qui s'ajoutent à celles qui proviennent de *cb*. La cellule *cf*, fille inférieure de *cc*, prend toujours un cloisonnement vertical. La cellule *ce*, fille supérieure de *cc*, peut se diviser à l'aide d'une cloison verticale (*fig.* 9 et 10), oblique (*fig.* 11) ou transversale (*fig.* 12). Dans le premier cas, les quadrants, dans l'étage supérieur, donnent quatre octants juxtaposés (*fig.* 15). Ils fournissent la partie cotylée *sensu lato*. Dans le second cas, les deux quadrants supérieurs produisent quatre éléments en tétraèdre, homologues de quatre octants supérieurs. L'élément qui occupe l'apex de l'embryon est une cellule épiphysaire qui donne les initiales de la tige épicotylée. Les trois autres octants sont à l'origine de la partie cotylée *sensu stricto* (*fig.* 16).

Dans le troisième cas, le quadrant supérieur, en *ce*, est la cellule épiphisaire et la cellule inférieure fournit la partie cotylée *sensu stricto*. Dans les trois cas, les octants inférieurs sont à l'origine de deux étages nouveaux obtenus par des processus de division quelque peu variables, l'étage supérieur correspond à la partie hypocotylée, *ph*, et l'étage inférieur à l'hypophyse, *h*.

En définitive, les formes proembryonnaires du *Lathyrus latifolius* L. font toutes partie de la seconde période de la classification embryogénique;

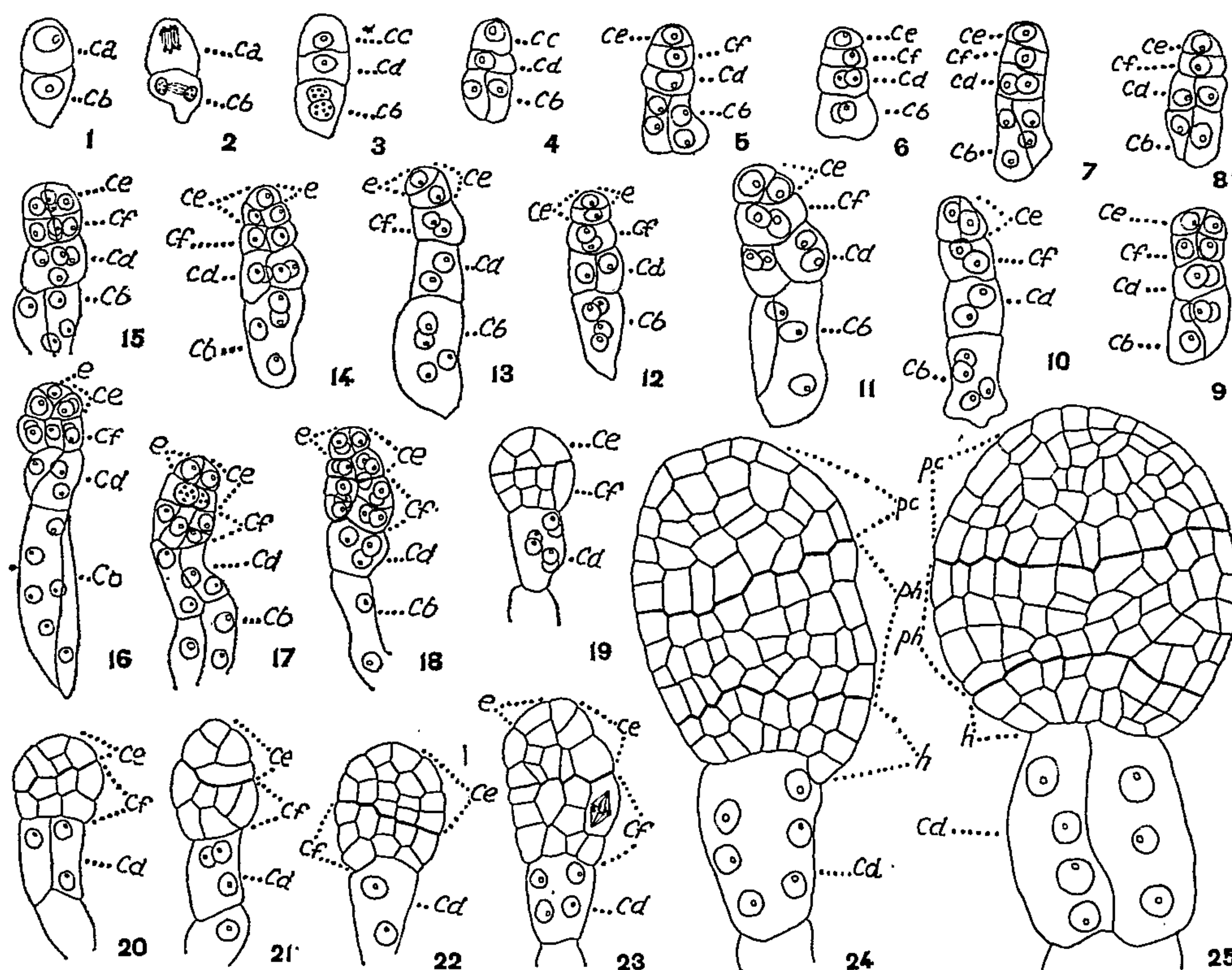


Fig. 1 à 25. — *Lathyrus latifolius* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale du proembryon bicellulaire; *cd* et *cb*, les deux paires en superposition croisée de vésicules plurinucléées; *cc*, cellule embryonnaire proprement dite; *ce*, fille supérieure de *cc* ou partie cotylée; *cf*, fille inférieure de *cc*; *e*, épiphyse; *pc*, partie cotylée *sensu lato*; *ph*, partie hypocotylée; *h*, assise génératrice du groupe hypophysaire (G × 220).

elles se rattachent au mégarchétype VI où $cd = s$, mais, selon la forme de la tétrade troisième dont elles procèdent, elles appartiennent soit au onzième groupe, soit au treizième groupe, soit au quinzième groupe de cette classification. Il existe ainsi des formes qui entrent dans la famille embryogénique des *Ervum*, d'autres dans celle du *Fumaria* aux côtés des *Orobus*, d'autres enfin dans la famille du *Lens esculenta* Mœnch (3), (4). Les causes de ce type irrégulier de développement, dont on rencontre des exemples dans d'autres familles (5) nous sont pour le moment inconnues. En tout cas, il semble que les *Lathyrus*, *sensu stricto*, se différencient nettement

des *Orobus* dont les formes embryonnaires font toutes partie du treizième groupe. En effet, dans ce dernier genre, le développement est régulier, caractérisé par la formation d'une tétrade troisième en B_1. Il n'en reste pas moins que le suspenseur est constitué chez les *Archilathyrus*, comme chez les *Orobus*, de deux paires en superposition croisée de vésicules plurinucléées, comme l'a déjà démontré L. Guignard, en 1881 (6).

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) P. TAUBERT, *Die natürlichen Planzenfamilien*, Leipzig, 3, n° 3, 1894, p. 353.

(2) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 60 et 493.

(3) R. SOUÈGES, *La Cinématique de la vie*, Flammarion, Paris, 1954, p. 64.

(4) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 4e fasc., partie spéciale, 2e période du système, Hermann, Paris, 1951.

(5) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3104.

(6) L. GUIGNARD, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6e série, 12, 1881, p. 57.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Effets du froid et de la rindite sur les méristèmes de tiges de* Vitis rupestris du Lot *en repos végétatif.* Note (*)
de M. **Jean Fallot**, présentée par M. Raoul Combes.

Des tiges de *rupestris du Lot* sont prétraitées début novembre par le froid ou la « rindite ». Mis en serre chaude, les bourgeons commencent à croître beaucoup plus tôt que les bourgeons des tiges non traitées. Par contre, le cambium des segments d'entre-nœuds des tiges, prétraitées ou non, ne prolifère pas en culture aseptique.

Il est établi que la dormance des bourgeons de nombreuses plantes peut être levée par l'action de facteurs physiques ou chimiques. Gouwentak a signalé par exemple que la chlorhydrine du glycol peut rompre la dormance des bourgeons de Frêne mais qu'elle est incapable cependant d'induire la formation de couches de xylème, à moins qu'un traitement auxinique complémentaire ne soit appliqué ([1]).

Dans le cas de la vigne, le froid ([2]), la monochlorhydrine du glycol ([3]), ([4]), la « rindite » ([5]), etc., se sont montrés actifs sur la levée de la dormance des bourgeons. D'autre part, si l'on met en culture aseptique un segment d'entre-nœud de tige de *rupestris du Lot*, pendant le repos végétatif, son cambium ne prolifère pas ([6]). Par contre, lorsqu'on cultive, à la même époque, un segment pourvu d'un bourgeon, ce dernier entre en croissance et un volumineux cal apparaît sur la section libre de l'explantat ([7]).

Dans ces conditions, on était en droit de se demander si un traitement susceptible de lever la dormance des bourgeons d'une tige ne serait pas capable d'agir sur le cambium, soit directement, soit par l'intermédiaire des méristèmes primaires. Le cambium étant ainsi réactivé, il serait peut-être possible d'obtenir la prolifération *in vitro* de segments de *rupestris du Lot* dépourvus de bourgeons.

Dans la présente expérimentation, l'action séparée du froid, de la rindite, de l' auxine et de certaines combinaisons de ces facteurs a été éprouvée. Des tiges de *rupestris du Lot* ont été récoltées à la chute des feuilles en 1955 et 1957 et partagées en deux lots. L'un a été soumis, pendant 31 jours, à la température de 1°C, après paraffinage des extrémités des boutures. Le deuxième lot a subi un traitement à la rindite selon le mode opératoire décrit antérieurement ([5]). Après ces prétraitements, des segments d'environ 4 à 5 cm, pourvus d'un « œil », ont été prélevés sur ces boutures, mis en terrines et placés en serre chaude. Parallèlement, des segments d'entre-nœuds des mêmes boutures ont été cultivés aseptiquement dans le milieu Heller glucosé et additionné ou non d'auxine (acide α-naphtyl-

acétique aux doses 0,01 à 1 mg/l). Les témoins étaient constitués par des segments, pourvus ou non de bourgeons, prélevés sur des tiges n'ayant pas subi de prétraitements au froid ou à la rindite.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau :

Départ de la croissance des bourgeons de segments maintenus en serre chaude et prolifération du cambium des segments d'entre-nœuds cultivés in vitro.

	Tiges témoins.	Tiges traitées par le froid pendant 31 jours.	Tiges traitées par la rindite (0,3 ml/l).
En serre chaude.			
Début de croissance des bourgeons...	Hétérogène	Homogène	Homogène
Nombre de jours entre la plantation et le débourrement de 50 % des bourgeons......................	55	22	23
En culture aseptique.			
Segments d'entre-nœuds dans :			
le milieu de base.................	Sans cal	Sans cal	Sans cal
le milieu de base + ANA.........	»	»	–

Dans la serre chaude, le départ de la croissance des bourgeons des segments témoins s'est échelonné pendant très longtemps. Un très petit nombre d'entre eux ont commencé à croître à partir du 26e jour, mais 55 jours ont été nécessaires pour obtenir le débourrement de 50 %. Par contre, les bourgeons des segments provenant des tiges ayant subi l'action du froid et de la rindite ont « débourré » d'une façon très homogène et la totalité entra en végétation active les 22e et 23e jours. Ces deux derniers traitements réduisent donc la période de dormance dans de fortes proportions et provoquent l'entrée en activité, simultanée, de tous les bourgeons. Dans de tels cas, on a coutume de dire que la dormance de ces bourgeons a été levée.

Par contre, aucun des segments d'entre-nœuds n'a proliféré *in vitro* dans le milieu de base, qu'il soit prélevé sur les tiges traitées par le froid et la rindite, ou non traitées. Dans le milieu additionné d'auxine, les segments traités par le froid, comme les segments témoins, n'ont pas proliféré.

Ces expériences montrent que les facteurs physiques et chimiques utilisés diminuent considérablement la durée de la dormance des bourgeons de *rupestris du Lot.* Mais le prétraitement au froid est sans effet sur l'incapacité du cambium de proliférer *in vitro*, et ceci, même dans le cas où l'auxine est fournie après ces prétraitements. De même, la rindite n'influe pas sur la mise en activité du cambium.

(*) Séance du 5 juin 1961.
(1) C. A. GOUWENTAK, *Kroninkl. Ned. Acad. Wetenschap.*, 44, 1941, p. 654.
(2) W. L. HOWARD, *Research Bull. Agr. Sta. Univ. Missouri*, nº 1, 1910.
(3) E. N. STANTON et F. E. DENNY, *Boyce Thompson Institute*, Prof. Paper, 10, 1929, p. 70.
(4) P. HUGLIN, *Ann. Amél. Plantes*, 8, 1958, p. 113.
(5) J. FALLOT, *Ann. Ec. Nat. Sup. Agron. Toulouse*, 3, 1955, p. 21.
(6) G. MOREL, *Ann. Epiph.*, 14, 1948, p. 123-234; *Thèse*, Paris.
(7) J. FALLOT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2575.

(*École Nationale Supérieure Agronomique, 145, avenue de Muret, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modalités de la formation de bourgeons floraux sur des cultures de segments de tige de Tabac.* Note de M. **Pierre Chouard** et Mme **Danielle Aghion**, présentée par M. Raoul Combes.

La mise en culture de fragments d'entrenœuds de tiges de Tabac provenant de semis échelonnés, a montré des relations entre l'âge des plantes, l'ordre des entre-nœuds sur chacune des plantes et la néoformation de bourgeons aboutissant à des ébauches florales complètes plus ou moins précédées de feuilles, manifestant, dans les tissus internes, une sorte de gradient de la prédisposition à la mise à fleur.

Technique. — La technique expérimentale est inspirée de celle de Skoog [1]. Les tiges de *Nicotiana Tabacum* « Wisconsin 38 » de divers âges sont défeuillées, puis découpées en entre-nœuds ; ceux-ci sont plongés quelques minutes dans l'hypochlorite de calcium à 9 % puis découpés en fragments ayant 1 cm de long ; quand leur diamètre excède 1 cm ils sont également découpés longitudinalement en secteurs ; la position qu'avait originellement sur la tige chacun de ces fragments, est notée.

Les fragments d'entre-nœuds inférieurs des tiges âgées, trop lignifiés, ne donnent pas spontanément de bourgeons. Il est donc prélevé seulement des fragments dans les entre-nœuds suffisamment jeunes mesurant au moins 1 cm de long. Si la plante est assez développée, il est prélevé ainsi jusqu'à une quinzaine d'entre-nœuds dans la portion distale de la tige. Après stérilisation, l'épiderme et la majeure partie du parenchyme cortical sont enlevés sur les fragments à mettre en culture.

Les cultures se font habituellement en tubes aseptiques contenant le milieu de Knop dilué deux fois, additionné de la solution des oligoéléments de Berthelot, des vitamines B_1 (1 mg/l), acide nicotinique et pyridoxine (0,5 mg/l chacun), de glucose (30 g/l) et de gélose (10 g/l). Les fragments sont diposés, couchés à la surface du milieu de culture. Après mise en culture des segments d'entre-nœuds, les tubes sont placés dans une armoire éclairée continuellement par des lampes à fluorescence blanche de sorte que l'éclairement reçu est d'environ 1200 lx ; la température est de 25 à 30°C.

Matériel végétal. — Notre étude a porté sur :

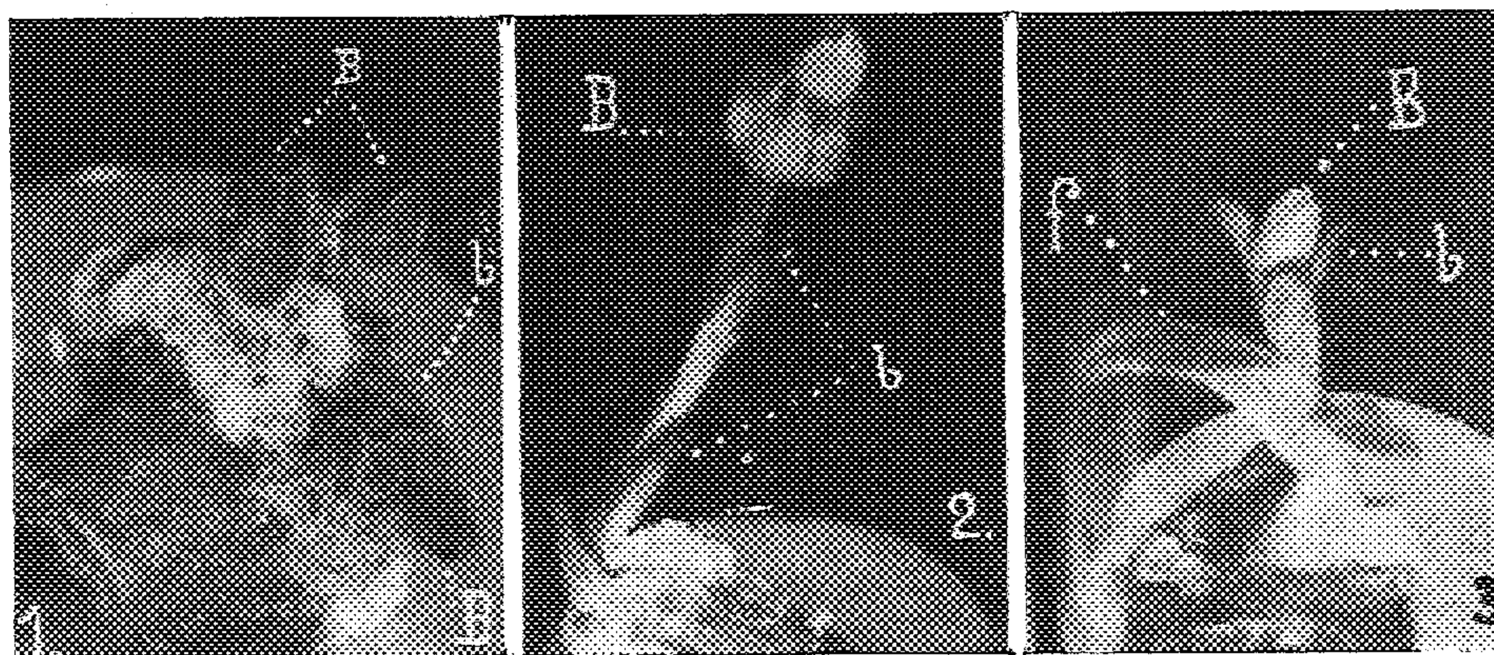
I. des Tabacs fleurissant normalement en serre ; ils mesurent environ 2 m, ont une soixantaine de feuilles (en hiver) et une inflorescence terminée par une fleur épanouie ou en fruit au moment du prélèvement. Lorsque les fleurs se transforment en capsules l'une après l'autre, les bourgeons axillaires supérieurs, c'est-à-dire situés immédiatement en dessous de l'inflorescence commencent à pousser en de courts rameaux secondaires portant des ébauches florales consécutives au développement d'un petit nombre de feuilles ;

II. des Tabacs de même âge qui, pour des raisons actuellement inconnues, ne fleurissent pas encore; la région apicale de leur pousse axiale comporte alors une quinzaine de feuilles rapprochées avec des entre-nœuds très courts. Ces derniers Tabacs ont un nombre de feuilles supérieur à ceux décrits précédemment.

III. enfin, des Tabacs plus jeunes, de divers âges, dont aucun n'a atteint l'âge de la floraison, et des plantules cultivées stérilement en tubes.

Résultats. — Après 4 à 5 semaines de culture, le cal qui s'est formé du côté proximal des fragments de tiges, et la zone cambiale, portent les formations décrites ci-après :

1. *Tabacs de type* I (adultes florifères). — Les fragments issus de la hampe florale portent des boutons floraux nombreux (jusqu'à 10), petits



Formations observées sur des entre-nœuds de tiges de Tabac provenant : 1, de la hampe florale (G × 2,7); 2, de la région précédant immédiatement l'inflorescence (G × 1,7); 3, d'une région plus proximale (G × 1,7). B, bouton floral; *b*, bractée; *f*, feuille.

(environ 1 mm) sessiles, isolés et accompagnés d'une, ou de plusieurs écailles. Des feuilles isolées prennent aussi naissance sur le cal : elles ont alors l'aspect de bractées (*fig.* 1).

Les fragments issus de la région de la tige précédant l'inflorescence, et où les bourgeons axillaires commencent à débourrer, donnent des résultats moins constants : sur les fragments d'entre-nœuds provenant de cette région, des inflorescences simples précédées ou non de feuilles peuvent se former, surtout lorsque le milieu est enrichi en sucres. Les boutons sont plus gros, ils atteignent la taille normale de 2 cm, mais leur épanouissement complet n'a pas encore été obtenu en tube de culture (*fig.* 2).

A partir de la région plus proximale qui suit, des bourgeons s'organisent en système « tige épaisse-feuilles-bouton floral » mêlés aux bourgeons végétatifs et aux feuilles. Le bouton floral est petit, il n'évolue pas et reste souvent caché par les feuilles (*fig.* 3).

2. *Tabacs de type* II (adultes non florifères). — Les fragments de ces Tabacs, de même âge que les précédents mais ne fleurissant pas, ne portent que le dernier type de formations indiqué ci-dessus avec, cependant, sur les morceaux pris vers le sommet de la tige la formation de boutons plus gros.

3. *Tabacs de type* III. — Sur les fragments de tiges de Tabacs plus jeunes mis en culture, il ne se forme normalement que des bourgeons végétatifs feuillés et des feuilles. Cependant il a été observé quelques rares fois la formation de systèmes « tige-feuilles-fleur » mais seulement sur les fragments prélevés au-dessus du 20e nœud. Dans aucun cas (I, II, III) on n'observe de racines.

La propriété des fragments d'entre-nœuds de donner en culture des systèmes « tige-feuilles-fleur » apparaît donc ici vers le 20e nœud; elle est de plus en plus marquée au fur et à mesure que les prélèvements sont faits au-dessus du 20e et de préférence sur les 50e à 60e nœuds, et qu'on approche de l'âge normal de la floraison des plantes entières. C'est dire qu'en culture, les entre-nœuds fournissent des boutons floraux de plus en plus fréquemment et de plus en plus précocement sur les pousses néoformées. Cependant, si l'on considère les néoformations provenant de plusieurs entre-nœuds successifs d'une même tige, la formation de boutons floraux apparaît sur des séries de deux ou trois entre-nœuds successifs séparés par quelques entre-nœuds qui ne donnent que des bourgeons végétatifs ou des feuilles.

L'apparition de boutons faisant suite à un petit système foliaire ne nécessite pas que le Tabac soit en fleurs, alors que la formation de boutons d'emblée sur le cal, sans tige épaisse ni feuilles larges, est associée à l'état de floraison de la plante mère.

La répartition des potentialités de formation de fleurs est ainsi distribuée dans les tissus internes de la tige selon une sorte de gradient, qui rappelle, dans une certaine mesure, le gradient d'âge et d'aptitude à la floraison des bourgeons axillaires normaux le long des tiges des mêmes tabacs.

(1) C. MILLER et F. SKOOG, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 768-773.

(*Laboratoire du Phytotron, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

RADIOBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Analyse de l'action des rayons X sur la multiplication d'un organisme chlorophyllien unicellulaire : la chlorophycée* Scenesdesmus crassus *Chod.* Note (*) de MM. **Roland Gilet** et **Paul Ozenda**, transmise par M. Louis Néel.

La technique de culture sur gélose a permis une analyse à l'échelle individuelle des résultats précédemment acquis sur des populations d'algues unicellulaires en milieu liquide.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré qu'une irradiation aigüe de rayons X de 20 000 R, émis par un appareil de radiothérapie, ralentit la croissance de cultures de *Scenedesmus crassus* Chod. et qu'au-dessus de 25 000 R la courbe de croissance présente un plateau dont la durée augmente avec la dose d'exposition aux rayons X. Depuis nous avons constaté qu'une dose d'exposition totale de 80 000 R arrête définitivement la croissance d'une telle culture qui contient environ, dans nos expériences, 16.10^6 individus et cœnobes pour 20 ml de milieu liquide.

Deux hypothèses pouvaient être envisagées :

A. Toutes les cellules sont atteintes et toutes subissent un arrêt *temporaire* de leur pouvoir de multiplication.

B. Quelques cellules gardent leur pouvoir de multiplication et assurent la pérennité de la culture.

Afin de distinguer la part relative des hypothèses A et B qui pourrait expliquer ces observations, nous avons pratiqué des cultures sur milieu gélosé (cultures stériles en boîtes de Pétri; milieu gélosé à 12 g/l; cultures d'algues à environ 400 000 individus ou cœnobes par millilitre dilué ensuite au 1/400. 1 ml de la dilution sert à ensemencer quatre boîtes de Pétri à raison de 6 à 7 gouttes par boîte; celles-ci sont placées dans les mêmes conditions de température et de lumière que les cultures liquides). Cette technique a déjà été utilisée par d'autres auteurs dans l'analyse de l'action des rayonnements sur les algues (2), (3), (4), (5).

Huit à dix jours après l'ensemencement, toutes les algues capables de former une colonie ont donné une tache verte visible à l'œil nu.

Remarques. — 1. Nous avons vérifié, par comptage à la cellule de Malassez, que chaque colonie provenait d'une seule algue ou d'un seul cœnobe et que les algues groupées en cœnobes ne se séparent pas lors de la dilution.

2. Nous avons constaté que, dans les délais d'apparition des colonies, la vitesse de développement sur milieu gélosé est plus grande qu'en milieu liquide (ensemencement sur gélose sans dilution à partir d'une culture liquide; huit jours plus tard, remise en suspension des algues cultivées sur gélose; comparaison de la densité optique de la suspension ainsi obtenue et

de la culture liquide qui s'est développée parallèlement durant ces huit jours). Ces résultats amènent à penser que toute algue irradiée qui serait capable de se multiplier en milieu liquide donne aussi bien une colonie sur gélose.

Résultats. — 1. Après irradiation de la culture liquide d'ensemencement à diverses doses de rayons X, délivrées à raison de 2 000 R/mn, si des colonies doivent se développer dans les boîtes de Pétri, les 2/3 environ apparaissent 10 jours après l'ensemencement et le reste dans la dizaine de jours qui suit.

2. Les résultats numériques des irradiations sont donnés dans le tableau suivant :

Dose d'exposition totale (kR).	Nombre de colonies issues des cultures non irradiées.	Nombre de colonies issues des cultures irradiées.	Pourcentage d'algues capables de se multiplier après irradiation.	Taux de dilution des cultures irradiées différant de 1/400.
5	754	495	66	–
5		486	76	–
6		391	61	–
7	612-662	260	40	–
8		297	44	–
9		247	36	–
10	965	187	19	–
	697	134	19	–
11		41	8,1	–
12	494-494	28	5,5	–
13	526	4	0,8	–
14		7	1,4	–
15		4	0,8	–
		33	3	–
15	1092	68	3,1	1/200
		150	3,4	1/100
		273	3,1	1/50
15	572	29	5	–
		31	2,7	–
15	1174	39	3,3	–
		52	4,4	–
		42	3,5	–
15	600	62	10,3	–

A partir de 20 000 R, pour une dilution de 1/400, aucune colonie n'apparaît.

3. Lorsque des cultures liquides en erlenmeyer sont laissées parfaitement au repos après une irradiation de l'ordre de 60 000 R, elles se décolorent; cinq semaines plus tard, il apparaît sur le fond de l'erlenmeyer quelques points verts nettement localisés.

4. Des colonies bien développées, irradiées à 20 000 R, se décolorent. Un mois plus tard, sur la colonie décolorée, et principalement sur son pourtour, il apparaît de nouvelles petites taches vertes.

Interprétation. — L'hypothèse B, selon laquelle un nombre limité d'individus garderaient, après irradiation, leur pouvoir de multiplication, rend compte presque à elle seule des observations effectuées : 2/3 des colonies issues d'algues irradiées présentent la même vitesse de développement que les colonies issues d'algues non irradiées; le nombre d'algues aptes à se multiplier décroît quand la dose d'irradiation croît; les cultures liquides irradiées et laissées immobiles et les colonies irradiées sur gélose manifestent des reprises de croissance localisées.

L'hypothèse A, selon laquelle les algues irradiées subiraient un arrêt temporaire de leur multiplication, ne peut cependant pas être totalement rejetée : apparition de colonies tardives sur gélose ensemencée par une culture liquide irradiée; délais de reprise de la multiplication sur les colonies irradiées directement sur gélose.

L'emploi simultané de cultures liquides et de culture sur gélose fait ressortir l'importance que joue le nombre d'individus soumis à l'expérimentation : l'action de 5 000 R qui n'apparaît pas en cultures liquides est nette en cultures sur gélose; 20 000 R agissant sur un lot de 1000 individus ou cœnobes ne permettent à aucun d'eux de produire une colonie alors qu'ils ralentissent seulement la croissance d'une culture liquide qui compte, rappelons-le, des millions d'individus. Ceci suffirait peut-être à expliquer les écarts de radiosensibilité relevés par quelques auteurs entre différentes espèces d'algues (6), (7).

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) R. GILET et P. OZENDA, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1552.
(2) A. FORSSBERG, *Acta radiol.*, 14, 1933, p. 399.
(3) H. LANGENDORFF, M. LANGENDORFF et A. REUSS, *Strahlentherapie*, 46, 1933, p. 655.
(4) K. PIETSCHMANN, *Archiv. f. Mikrobiol.*, 8, 1937, p. 180.
(5) J. W. PORTER et M. S. WATSON, *Amer. J. Bot.*, 41, n° 7, 1954, p. 550.
(6) M. B. E. GODWARD, *Nature*, 185, n° 4714, 1960, p. 706.
(7) A. HOWARD et R. J. HORSLEY, *Int. J. Rad. Biol.*, 2, n° 3, 1960, p. 319.

(*Laboratoire de Biologie végétale du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

ENTOMOLOGIE. — *Observations sur l'iléon des* Melolonthinæ (Coléopt. Scarab.). Note de (*) M[lle] **Simone Couturier** et MM. **Bernard Possompès** et **Albert Couturier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'iléon de l'imago de *Melolontha melolontha* L., est une partie renflée et brunâtre de l'intestin postérieur, située en arrière de l'insertion des tubes de Malpighi. Sa surface interne présente six rangées longitudinales de replis noirs, en doigts de gant, rattachés à leur base à la paroi de l'iléon, mais dont le bord libre en obstrue en grande partie la lumière. Ces replis sont empilés les uns sur les autres à raison d'une quarantaine par rangée.

Un épais revêtement (40-50 μ) recouvre l'épithélium de chaque repli à l'exclusion de l'épithélium pariétal. Considéré comme une épaisse cuticule depuis Steubel ([1]) et Bounoure ([2]), ce *revêtement est en fait une formation non cuticulaire bourrée de bactéries* en bâtonnet dont la présence avait été simplement signalée par Lison ([3]). Nous avons précisé leur localisation par frottis et sur des coupes histologiques (*fig.* 1).

Ces bactéries, gram négatif, ont été déterminées par M[lle] de Barjac de l'Institut Pasteur comme appartenant à la tribu des *Escherichæe* (*Escherichia freundii* et Coliformes); elles avaient déjà été reconnues dans le tube digestif de divers insectes ([4]).

La flore bactérienne, extrêmement dense, est absolument homogène et remarquablement localisée à un endroit où l'épithélium forme des replis qui de plus sont hérissés de fines épines.

Les replis de la région antérieure de l'iléon sont d'emblée bien formés et portent un revêtement bactérien; ceux de la région postérieure ne possèdent pas de bactéries, ce sont de simples replis de l'épithélium dont l'intima épaissie présente de très fortes épines.

L'iléon a été étudié chez des espèces et des genres voisins :

Melolontha hippocastani Fab. identique à *M. melolontha* L.;

Anoxia australis Schön. à iléon à replis de teinte café au lait-jaune clair;

Rhizotrogus æstivus. Ol. à replis internes blanc jaunâtres;

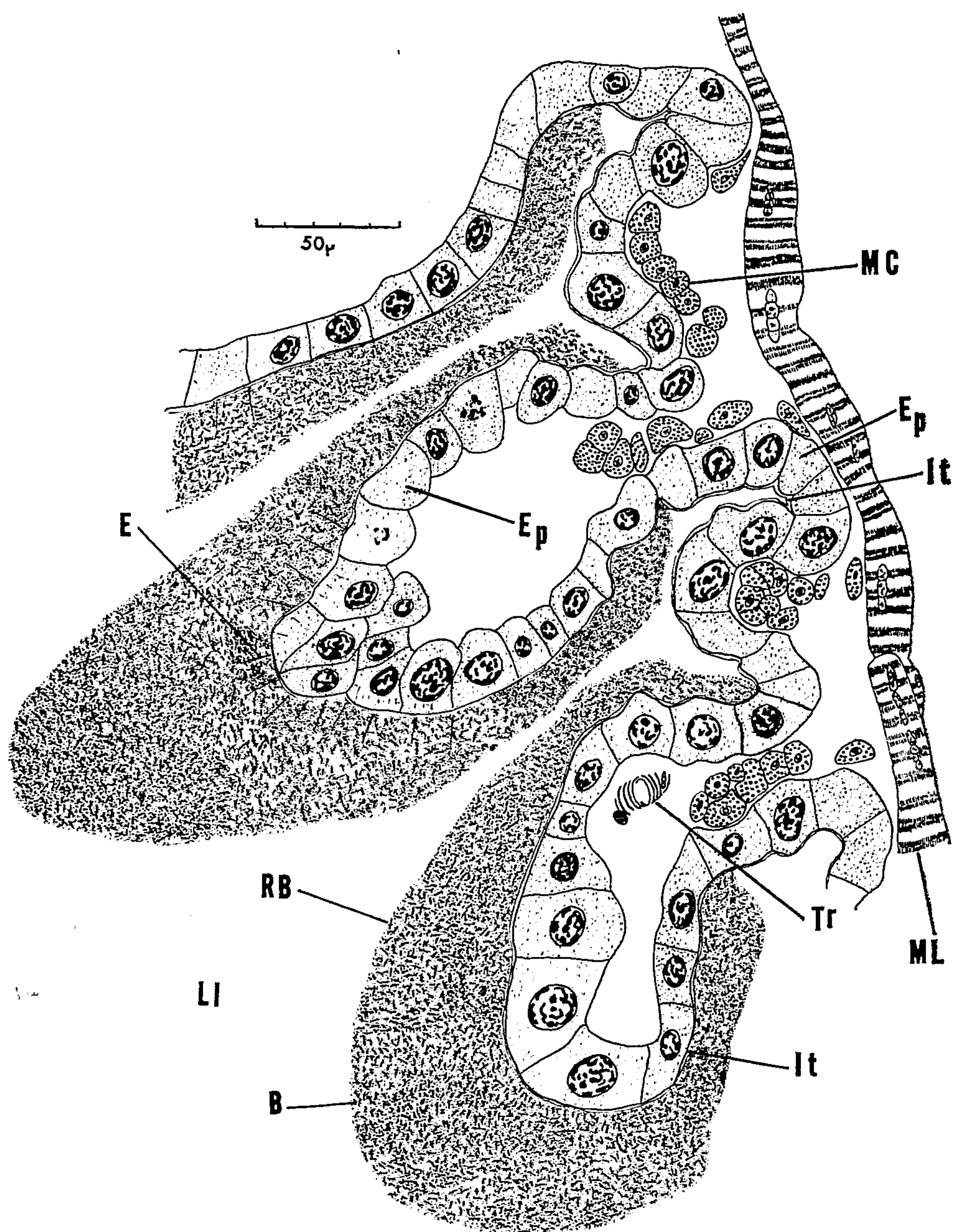
Amphimallon solstitialis L. à replis jaunâtres;

Amphimallon ater. Her. à replis jaunâtres mais avec réduction des rangées longitudinales (2 ou 3) et du nombre de replis par rangée.

Chez ces différents genres, les replis internes de l'iléon portent aussi un revêtement bactérien.

Il est intéressant de constater l'existence des replis bactériens dans l'iléon de genres de *Melolonthinæ* dont les modes de vie présentent des oppositions marquées ([5]). Les uns mangent beaucoup (*Melolontha*, *Rh. æstivus*), les autres se nourrissent à peine (*Amph. solstitialis*) ou pas du tout (*A. ater*); la réduction des replis chez *A. ater* correspond sans doute à des besoins alimentaires plus limités que ceux d'*A. solstilialis*.

Les autres sous-familles de *Scarabeidæ* (*Cetoninæ*, *Rutelinæ*, *Dynastinæ*) et les *Geotrupidæ* n'ont pas d'iléon à replis internes. Ceux-ci sont connus chez les *Passalidæ* mais ils sont dépourvus de revêtement bactérien et, à leur niveau, se développent des Phycomycètes (6).



Melolontha melolontha Imago-Iléon.

Coupe longitudinale de quelques replis internes bactériens médians.

B, bactéries; E, épines; Ep, épithélium; It, intima; L. I., lumière de l'intestin; M. C., muscles circulaires; M. L., muscles longitudinaux; R. B., revêtement bactérien; Tr, trachée.

L'étude des modifications du tube digestif au cours de la métamorphose chez *M. melolontha* montre que la larve et la prénymphe ne présentent aucune formation rappelant l'iléon de l'imago. Chez la toute jeune nymphe, l'intestin est un tube droit et transparent dépourvu de toute différenciation en iléon. A un stade nymphal plus avancé, on voit apparaître les premiers replis comme de simples bourrelets de l'épithélium. Chez la nymphe âgée, l'iléon présente encore des replis internes transparents et incolores.

Au point de vue histologique, on remarque que l'épithélium des replis est recouvert tout d'abord d'une substance granuleuse de 7,5 μ d'épaisseur dépourvue de bactéries, et que, vers la fin de la nymphose, les replis portent de nombreuses épines très fines de 30 à 35 μ de long partant d'une mince intima à raison d'une centaine par cellule. On ne note pas encore la présence de bactéries.

L'iléon du jeune imago est transparent comme celui de la nymphe âgée mais ici apparaissent les premières bactéries entre les fines épines. Très rapidement, tous les replis à fines épines se garnissent d'une flore bactérienne extrêmement dense et homogène dont la localisation, vraiment remarquable, se manifeste par le changement de teinte des replis qui deviennent gris, puis noirs. Les bactéries elles-mêmes étant incolores, cette pigmentation, différente d'un genre à l'autre, serait peut-être due à une secrétion de l'hôte.

Ainsi, les replis se forment pendant la nymphose et les microorganismes se mettent en place dès les premiers jours de la vie imaginale.

Le rôle de ces bactéries et le mécanisme de l'infestation ne sont pas encore connus.

(*) Séance du 5 juin 1961.
(1) *Zool. Jahrb. Abt. allg. Zool. Phys.*, 33, 1913, p. 164-224.
(2) Paris, 1919.
(3) *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 69, 1938, p. 195-233.
(4) E. A. Steinhaus, *J. Bact.*, 42, 1941, p. 757-790.
(5) A. Couturier et P. Robert, *Bull. Soc. Hist. Nat. Colmar*, 1954, p. 40-51.
(6) R. Heymons et H. Heymons, *Biol. Zbl.*, 54, 1934, p. 40-51.

(*Laboratoire de Génétique évolutive du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise* et *Station de Zoologie agricole, I. N. R. A., Colmar.*)

ANATOMIE COMPARÉE. — *Remarques d'anatomie comparée à propos du faisceau scapulaire du deltoïde et du petit rond chez les Insectivores et les Prosimiens.* Note de Mlle **Françoise-Kyou Jouffroy**, présentée par M. Clément Bressou.

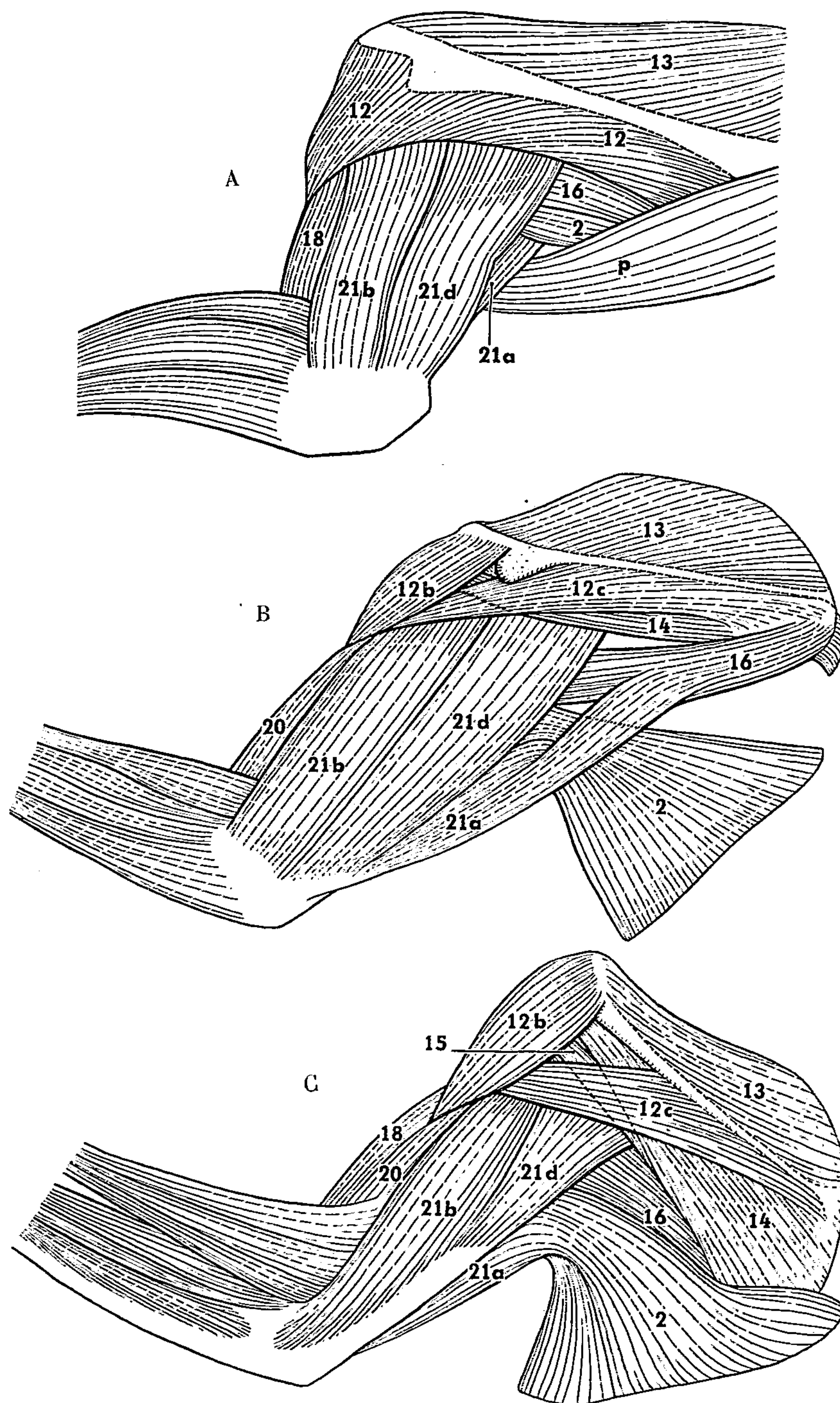
En dépit de nombreuses critiques de principe, les anatomistes contemporains s'accordent à reconnaître, au moins dans les limites d'une même Classe de Vertébrés, la suprématie du critère de l'innervation pour la détermination des homologies musculaires ([1]), ([2]). De primauté à exclusivité le pas est trop vite franchi, qui amène parfois à une impasse. Lorsque l'innervation se révèle impuissante à résoudre un problème d'homologie, il ne faut pas renoncer pour autant à recourir aux autres critères classiques : en particulier aux divers rapports (topographiques, embryologiques, fonctionnels, etc.) avec les autres éléments anatomiques : os, vaisseaux, ligaments, etc.

Ainsi, chez de nombreux Mammifères pentadactyles Primates, Rongeurs ([3]), ([4]), Carnivores ([5]), Chiroptères ([6]), ([7]), Insectivores ([8]), il existe deux muscles scapulo-huméraux innervés par le nerf axillaire (ou nerf circonflexe) : d'une part, le faisceau scapulaire du deltoïde (*spinodeltoideus*), muscle superficiel qui unit l'épine scapulaire à la diaphyse humérale, d'autre part, le petit rond (*teres minor*), muscle profond qui unit le bord axillaire de l'omoplate à la grande tubérosité de l'humérus.

Chez un certain nombre d'Insectivores (musaraignes, taupes), un seul de ces deux muscles est présent. D'après Campbell ([9]) et Reed ([10]), il n'y a « aucun moyen », étant donnée la communauté d'innervation, de savoir si l'on doit le considérer comme homologue du faisceau scapulaire du deltoïde ou du petit rond ([11]). Ce problème nous paraît pouvoir être résolu par l'étude comparative des rapports musculaires et osseux chez les Prosimiens et les Tupaïdés.

Chez les Prosimiens, faisceau scapulaire du deltoïde et petit rond coexistent comme chez tous les Primates. A la différence des Simiens et de l'Homme, cependant, le premier de ces muscles est tout à fait individualisé et séparé du reste du deltoïde : il naît sur la partie postérieure de l'épine scapulaire, le bord vertébral de l'omoplate et l'aponévrose superficielle du sous-épineux, muscle qu'il recouvre en partie. Le petit rond, en revanche, est très réduit et reste cantonné dans la région articulaire du bord axillaire de l'omoplate, le long de la lisière inférieure du sous-épineux, avec lequel il est parfois confondu : seule, l'innervation par un rameau du nerf axillaire permet alors de déceler sa présence au sein de la masse commune.

Chez les Tupaïdés, ce rameau nerveux lui-même a complètement disparu : le petit rond est absent. Le deltoïde se présente tout à fait comme chez



Vue externe des muscles de l'épaule chez :
A, *Erinaceus* (d'après Dobson); B, *Tupaia* (dissection de l'auteur);
C, *Lemur* (dissection de l'auteur).

2, grand dorsal; 12, deltoïde (*b*, faisceau acromial; *c*, faisceau scapulaire); 13, sus-épineux; 14, sous-épineux; 15, petit rond; 16, grand rond; 18, biceps; 20, brachial antérieur; 21, triceps (*a*, dorso-épitrochléen; *b*, vaste externe; *c*, chef scapulaire); *p*, dorso-humérien (non figuré chez *Tupaia* et *Lemur*).

les Prosimiens, avec les mêmes rapports osseux (insertion proximale à la partie postérieure de l'épine jusque sur le bord vertébral de l'omoplate, insertion distale sur la crête humérale deltoïdienne) et musculaire (contiguïté avec le trapèze sur l'épine, confusion à l'origine avec l'aponévrose superficielle du sous-épineux, et distalement avec le faisceau acromial du deltoïde). On s'explique mal que, en dépit de ces faits, Le Gros Clark [12] chez *Tupaia* et *Ptilocercus*, et Davis [13] chez *Dendrogale* aient homologué ce muscle au petit rond, alors que l'absence du petit rond chez les Tupaïdés apparaît comme la réalisation d'une tendance qui se manifeste à des degrés divers chez tous les Prosimiens.

Cette disposition est semblable à celle que nous avons signalée, plus haut, chez les musaraignes et les taupes : elle est conforme, questions de terminologie mises à part, aux descriptions de Dobson, Campbell et Reed. A ce point de vue, les Tupaïdés donnent l'image d'un type intermédiaire entre les Primates et ces Insectivores : comme chez les Tupaïdés, l'identité des rapports musculaires et osseux permet, à défaut d'innervation caractéristique, d'homologuer, chez les Soricoïdés et Talpidés, l'unique muscle scapulo-huméral innervé par le nerf axillaire au faisceau scapulaire du deltoïde.

(1) R. W. HAINES, *J. Anat.*, 70, 1936, p. 33-55.

(2) W. L. STRAUS, *Biol. Rev.*, 21, 1946, p. 75-91.

(3) E. C. GREENE, *Trans. Amer. Phil. Soc.*, 27, 1959, 370 pages.

(4) H. ALEZAIS, *Contribution à la myologie des Rongeurs*, Paris, 1900, 395 pages.

(5) E. BOURDELLE et C. BRESSOU, *Anatomie régionale des animaux domestiques*, IV : *Chien et Chat*, Paris, 1953, 502 pages.

(6) G. M. HUMPHRY, *J. Anat. and Physiol.*, 3, 1869, p. 294-319.

(7) T. A. VAUGHAN, *Univ. of Kansas Publ. Mus. Nat. Hist.*, 12, 1959, p. 1-153.

(8) G. E. DOBSON, *A monograph of the Insectivora, systematic and anatomical*, Londres, 1883, 172 pages.

(9) B. CAMPBELL, *Amer. J. Anat.*, 64, 1939, p. 1-39.

(10) C. A. REED, *Amer. Midl. Nat.*, 45, 1951, p. 513-671.

(11) " As Campbell pointed out, there is no way of knowing wether the teres minor is or is not represented in the soricoids as the muscle I am calling the *M. spinodeltoideus* may well be the *M. teres minor* " (REED, p. 626).

(12) W. E. LE GROS CLARK, *Proc. Zool. Soc. London*, 1924, p. 461-497 et 1926, p. 1179-1309.

(13) D. D. DAVIS, *Zool. Ser. Field Mus. Nat. Hist.*, 20, 1938, p. 383-404.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée, Muséum d'Histoire naturelle.*)

HISTOLOGIE. — *Contribution à l'étude de la morphologie hypophysaire chez* Lepadogaster gouani *Lacépède* (*Téléostéens*, Gobiesocidæ). Note (*) de M. **Claude Leray**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'hypophyse de *Lepadogaster gouani* a son plan de symétrie à 90° de celui du cerveau et se trouve incluse entre les lobes inférieures. Sa structure, d'un aspect nouveau, est en couches concentriques autour de la neurohypophyse.

Dans le cadre d'une étude générale de la biologie des *Gobiesocidæ* (Téléostéens possédant deux ventouses abdominales), notre attention a été attirée par la morphologie de l'hypophyse de *Lepadogaster gouani*. Dès 1888, Guitel, dans son étude générale des *Gobiesocidæ*, remarquait sur des coupes frontales de cerveau de *L. gouani*, une absence de tige pituitaire, ainsi qu'une hypophyse complètement incluse dans la substance nerveuse, position qu'il attribuait à une rétraction due au fixateur utilisé (acide osmique). Sur de nombreux cerveaux de cette espèce fixés au Bouin et au Bouin-Hollande sublimé, nous avons entrepris une étude histologique complète. A l'aide de coupes sériées dans les trois plans de l'espace, nous avons pu reconstituer la morphologie générale de la neurohypophyse et de l'adénohypophyse, ainsi que la topographie cellulaire de cette dernière.

L'hypophyse est une petite glande ovoïde de 250 sur 150 μ environ chez l'adulte, insérée entre les lobes inférieurs sur toute sa longueur, de telle sorte qu'en coupe frontale elle ne fait nulle part saillie hors de la substance nerveuse. Si sur coupes sagittales, il est impossible de voir une tige, sur coupes frontales, il apparaît très nettement que la tige pituitaire pénètre non pas verticalement dans la glande, en émergeant du plancher de l'hypothalamus, comme chez tous les Téléostéens déjà étudiés, mais horizontalement, c'est-à-dire à 90° à droite ou à gauche de sa position normale, et semble ainsi provenir des lobes inférieurs (*voir* schéma). Ce fait, jamais encore signalé à notre connaissance, est confirmé et complété par l'examen de coupes horizontales de cerveau, qui montrent l'existence d'une longue et fine tige pituitaire. Issue d'une région de l'hypothalamus antérieure à la glande, cette tige se prolonge sur un côté et, en son milieu, s'épanouit intérieurement à l'adénohypophyse. Si l'on voit nettement une petite cavité dans la neurohypohyse, il nous a été impossible de mettre en évidence un prolongement de l'infundibulum dans la tige pituitaire, qui par contre, contient des fibres riches en neurosécrétat; mais cette substance est présente sous forme de filaments très étroits, colorables par la fuchsine-paraldéhyde, qui se laissent résoudre, à l'immersion, en très fines gouttelettes. La neurohypophyse envoie quelques courtes digitations dans la partie glandulaire, celle-ci formant un cortex épais. Dans celui-ci, nous avons pu distinguer trois zones concentriques d'affinité tinctoriales

différentes. Des coupes horizontales de cerveau, qui sont en réalité des coupes sagittales de la glande, mettent en évidence une couche importante de cellules acidophiles (orangeophiles et carminophiles, mais ne se colorant point par le jaune naphtol à pH 3), quelques-unes d'entre elles peuvent se trouver sous forme d'îlots dans la neurohypophyse. Plus extérieurement et mélangées à ces cellules (mais absentes dans la région postérieure), on observe concentriquement quelques cellules basophiles, de formes irrégulières, étoilées, chargées de granules colorables par la fuchsine-paraldéhyde. Si ces cellules colorées par cette méthode, ou par celle d'Hotchkiss-Mc



Portion inférieure d'une coupe frontale de cerveau de *Lepadogaster gouani*, passant par la région médiane de l'hypophyse.

Manus (PAS), sont peu nombreuses, un plus grand nombre nous est montré par la technique du bleu alcian-PAS (Herlant). En effet, sur des coupes traitées successivement par le bleu alcian à pH 0,2 après oxydation permanganique et par le PAS, on distingue deux types de cellules : les unes à granulations pourpre, qui semblent correspondre topographiquement aux cellules PAS^+ et FP^+ décrites précédemment, les autres à granulations bleu vert, distinctes de la neurosécrétion. Il semble donc que cette technique permette d'établir l'existence de deux sortes de cellules cyanophiles, sans qu'on puisse, en l'absence de toute étude physiologique, attribuer à l'une ou à l'autre une quelconque fonction. A l'extérieur, et toujours concentriquement à cette couche de cellules cyanophiles, on observe une dernière couche, peu épaisse, de cellules chromophobes, qui, comme la précédente, est interrompue dans la région postérieure de la glande pour laisser la place à un amas de cellules légèrement cyanophiles, que nous appellerons amphophiles.

Par suite de cette structure en couches concentriques autour de la neurohypophyse, en exceptant toutefois le groupe cellulaire amphophile postérieur, assimilable à la métaadénohypophyse des autres Téléostéens, toutes les classifications actuelles sont difficilement applicables à cette espèce. Nous croyons cependant pouvoir homologuer la totalité de la glande (sauf la partie postérieure) à la mésoadénohypophyse selon la classification de Pickford et Atz, ou à la région glandulaire moyenne selon M. Olivereau. Il est par contre impossible de trouver l'équivalent de la proadénohypophyse ou pars anterior.

En résumé, l'hypophyse de ce *Gobiesocidæ* nous a montré des caractères originaux dans sa morphologie générale ainsi que dans sa constitution cellulaire, et nos recherches ultérieures, en étendant l'investigation aux autres espèces européennes et exotiques, tenteront d'expliquer le déterminisme de la disposition asymétrique de cette glande chez ces animaux.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(*Station marine d'Endoume, rue de la Batterie-des-Lions, Marseille.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de divers mésenchymes sur la différenciation de l'épithélium pulmonaire de l'embryon de Poulet en culture* in vitro. Note (*) de Mlle **Florence Dameron**, présentée par M. Robert Courrier.

L'ébauche épithéliale du poumon de l'embryon de Poulet, isolée en culture *in vitro*, ne peut se ramifier ni se différencier. Ce résultat ne peut être atteint qu'après réassociation de l'ébauche épithéliale avec l'ébauche du mésenchyme pulmonaire. Parmi les autres mésenchymes éprouvés, seule l'ébauche du métanéphros donne des résultats positifs.

Le poumon embryonnaire de Poulet s'édifie à partir de deux ébauches, épithéliale et mésenchymateuse. A 5 jours d'incubation, il a l'aspect d'un petit sac mésenchymateux qui enveloppe un conduit présentant deux ou trois dilatations. Nous nous sommes demandé quelles étaient les influences respectives de ces deux constituants l'un par rapport à l'autre dans l'édification du poumon. Nous avons cherché à savoir s'ils étaient indispensables tous les deux et si l'on pouvait substituer le mésenchyme d'un autre organe au mésenchyme pulmonaire. L'ébauche épithéliale peut-elle encore se ramifier et se différencier dans ces conditions?

Employant la méthode que Grobstein (1953) ([1]), ([2]) a utilisée lorsqu'il a étudié l'interaction entre l'épithélium et le mésenchyme au cours du développement du métanéphros et de la glande salivaire de la Souris, nous avons séparé les deux constituants pulmonaires à l'aide de solutions de versène et de trypsine à 1 °/₀₀. Une dissociation mécanique à la pipette, puis avec des pinces et scalpels fins permet de compléter la séparation de l'épithélium et du mésenchyme qui l'entoure.

Nous déposons cet épithélium prélevé à 5 jours d'incubation sur un fragment de membrane vitelline étalée sur le milieu de culture (Ét. Wolff, 1960) ([3]). Cette membrane favorise l'étalement des explants et permet une meilleure culture. Nous utilisons le milieu de culture standard (Ét. Wolff et K. Haffen, 1952) ([4]), additionné de sérum en substituant trois gouttes de sérum à deux gouttes de liquide de Tyrode.

L'épithélium est associé à du mésenchyme homologue ou hétérologue et cultivé pendant 5 à 6 jours. Les explants sont fixés au liquide de Bouin. Les uns sont coupés et colorés à l'hémalun-éosine pour un examen histologique. Les autres sont colorés *in toto* au carmin chlorhydrique alcoolique pour permettre d'observer leur structure morphologique d'ensemble.

Le poumon controlatéral sert de témoin. Dans les cas d'associations hétérologues, nous avons cultivé, à titre de témoins :

— l'épithélium isolé;
— l'épithélium réassocié à du mésenchyme pulmonaire.

Le poumon cultivé en entier continue son développement. Les petites dilatations épithéliales s'accroissent, quelques-unes deviennent de véritables sacs. De nouvelles digitations apparaissent (de 2 à 8), plus ou moins nombreuses selon la quantité de mésenchyme présent. L'épithélium, constitué de cellules cylindriques serrées, s'est différencié.

Tableau des résultats obtenus dans chaque type d'associations.

Type d'association.				Différenciation positive
Épithélium.	Mésenchyme.	Nombre total de cas.	Nombre de survie.	de l'épithélium pulmonaire.
Pulmonaire	Pulmonaire	77	50 (*)	49+
»	Allantoïde	15	15	15—
»	Somites	56	56	56—
»	Mésonéphros de 5 jours	23	22	22—
»	» 3 »	6	6	6—
»	Métanéphros	17	17	15+

(*) Le plus grand nombre de nécroses dans les premières cultures est dû à ce que la technique n'était pas encore suffisamment éprouvée.

L'épithélium pulmonaire isolé en culture est incapable de poursuivre sa morphogenèse. Il s'étale sur le milieu, plus rarement il se rassemble en un petit amas sphérique. La présence de mésenchyme est indispensable à son organogenèse. Mais la nature du mésenchyme ne lui est pas indifférente.

Parmi ceux que nous avons essayés, deux seulement sont actifs : les mésenchymes pulmonaire et métanéphrétique.

Les autres mésenchymes, tels celui des somites (explanté à 3 jours), de l'intestin (explanté à 5 jours), du mésonéphros (explanté à 5 jours et à 3 jours) et de la chorio-allantoïde (explanté à 5 jours) permettent la survie de l'épithélium et empêchent sa dispersion. Mais ils n'ont aucune influence sur sa différenciation et sa croissance.

Le mésenchyme pulmonaire au contraire favorise une croissance importante de l'épithélium. Celui-ci forme des digitations nombreuses (de 5 à 20) disposées de façon anarchique. Elles sont d'autant plus nombreuses que le mésenchyme est plus abondant. Leurs cellules sont hautes et serrées, bien différenciées.

Le mésenchyme métanéphrétique permet aussi la ramification de l'épithélium bronchique. Les digitations sont toutefois moins nombreuses qu'avec le mésenchyme pulmonaire. La différenciation de l'épithélium se produit nettement en certaines régions.

En conclusion, l'épithélium bronchique cultivé isolément ne peut se ramifier ni s'organiser. Il a besoin d'un mésenchyme spécifique. Le mésenchyme pulmonaire est le plus favorable à sa croissance et à sa différenciation. Mais le mésenchyme métanéphrétique favorise aussi la ramification des bronches

et leur différenciation partielle. Il reste à savoir si ces mésenchymes agissent par l'intermédiaire d'une substance diffusant vers l'épithélium ou par un effet de contact. C'est ce que nous tentons d'élucider actuellement.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) C. GROBSTEIN, *J. Exp. Zool.*, 124, 1953, p. 383-414.
(2) C. GROBSTEIN, *J. Exp. Zool.*, 130, 1955, p. 319-340.
(3) ÉT. WOLFF, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3881.
(4) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Texas Rep. on Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S., 11, place Marcellin-Berthelot, Paris, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Répercussions d'un inhibiteur de la monoamine-oxydase, la niamide, sur l'appareil hypophyso-génital et la cortico-surrénale de la Ratte.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

La niamide provoque un déséquilibre hypophyso-génital se traduisant par une kératinisation vaginale presque continue, avec atrophie de l'ovaire et de l'utérus et augmentation numérique des grandes cellules basophiles de l'antéhypophyse. La zone glomérulée de la cortico-surrénale est hypertrophiée.

Des observations précédentes nous ont permis de montrer que les substances qui exercent une action sédative et hypnotique sur les centres nerveux, comme la réserpine et la déserpidine, perturbent l'équilibre hypophyso-génital de la Ratte. Ces alcaloïdes déterminent un état de diœstrus presque permanent, des modifications régressives de l'ovaire et de l'utérus et une forte stimulation de la glande mammaire qui devient le siège d'une abondante sécrétion de colostrum (1), (2).

On trouve là un exemple de l'importance des retentissements réciproques des systèmes nerveux et endocrines.

Il nous a paru intéressant de poursuivre nos recherches sur les corrélations neuro-endocrines et d'examiner l'action d'un stimulant de l'activité nerveuse.

Nous rapportons ici les résultats obtenus avec le (pyridinyl-4-1 phényl-8-dioxo-1.6 triaza-2.3.7 octane), substance appartenant au groupe des hydrazides, plus connue sous le nom de niamide.

Selon Biel et coll. (3), la niamide stimulerait le système nerveux par un double mécanisme : une action directe sur les centres nerveux comparable à celle des amphotamines et une inhibation de la monoamine-oxydase au niveau du cerveau ce qui empêcherait la destruction des amines stimulantes endogènes telles que l'adrénaline, la noradrénaline et probablement aussi de la sérotonine.

Comme on pouvait le supposer, ce stimulant nerveux retentit sur le système endocrine et en particulier sur l'activité hypophyso-génitale.

Les expériences ont porté sur des rattes Wistar, vierges, âgées de 3 mois et demi et pesant en moyenne 220 g.

Avant le début de l'expérience le cycle œstral de tous les animaux a été vérifié et seules ont été retenues les rattes qui eurent des œstrus régulièrement espacés de 4 jours.

Les animaux ont été divisés en trois lots : 15 témoins et deux groupes de 25 traités par la niamide administrée par voie orale pendant 40 jours à raison de 80 mg/kg/jour pour un lot et de 60 mg/kg pour le deuxième lot. Pendant la première semaine on note une certaine anorexie; après cette accoutumance la niamide est bien acceptée.

Dans les deux lots après 10 jours de traitement on constate :

Chez environ 90 % des rattes, une kératinisation vaginale presque permanente. Il ne s'agit cependant pas d'un œstrus vrai car les frottis comportent toujours un certain nombre de petites cellules nucléées. Seulement chez 10 % des animaux on note une kératinisation vaginale franche. Cette perturbation du cycle vaginal persiste durant tout le traitement.

A l'autopsie, on constate des modifications de l'appareil génital qui sont, à l'intensité près, analogues dans les deux lots.

La diminution pondérale de l'ovaire est de 40 % par rapport aux témoins pour le lot traité à raison de 80 mg/kg et de 25 % dans l'autre groupe. Le poids de l'utérus est diminué respectivement de 55 et 45 %. Celui des surrénales et de l'hypophyse n'est pas modifié.

L'examen microscopique révèle au niveau de l'ovaire une légère atrésie folliculaire, une prolifération importante du tissu interstitiel et une diminution du nombre des corps jaunes fonctionnels. La majorité de ceux-ci sont peu vascularisés et les cellules lutéiniques sont pauvres en enclaves.

L'utérus, de taille réduite, parfois filiforme, a une structure inattendue. L'épithélium superficiel de la muqueuse est cubique ou cylindrique, les glandes sont généralement bien développées. Le chorion par contre est nettement anormal, constitué de petites cellules aplaties, il a un aspect compact.

L'épithélium vaginal, chez presque tous les animaux, est légèrement aminci mais les couches superficielles sont kératinisées.

Enfin la structure de la glande mammaire n'est pas modifiée.

Au niveau de la cortico-surrénale on note une modification constante sensiblement analogue chez les deux catégories de rattes traitées par la niamide. Elle consiste en une hypertrophie très nette de la glomérulée sans changement notable des deux autres zones.

Le lobe antérieur de l'hypophyse présente un virage chromophile avec augmentation numérique des cellules basophiles de grande taille.

La niamide, stimulant du système nerveux, provoque donc chez la Ratte des modifications très différentes de celles observées sous l'effet de la réserpine.

Le déséquilibre génital se traduit par une tendance à la kératinisation vaginale permanente alors que la réserpine détermine au contraire un état de diœstrus continu. Dans les deux cas cependant, la perturbation génitale entraîne une forte atrophie de l'ovaire et de l'utérus. La niamide produit par ailleurs une hypertrophie constante de la zone glomérulée de la cortico-surrénale, qui pourrait traduire un changement dans l'élaboration des minéralo-corticoïdes et en particulier de l'aldostérone.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1233.

(2) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Ann. Endocrin.*, 19, 1958, p. 1143.

(3) J. H. Biel, A. P. Nuhfer et A. C. Comvay, *Ann. New York Acad. Sc.*, 80, 1959, p. 568.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Conséquences d'une alimentation forcée chez des Chenilles du Bombyx du Mûrier* (Bombyx mori) *mises à jeun ou décérébrées.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Bounhiol** et **Sylvain Cavallin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'introduction, à la sonde, d'une liqueur nutritive après décérébration ou mise à jeun définitive permet de mieux étudier, chez les Vers à soie, les rôles du cerveau dans : la prise de nourriture, son assimilation, la production des facteurs de métamorphose : on peut ainsi obtenir des chrysalides en opérant plus précocement.

Une technique d'alimentation à la sonde, récemment perfectionnée, a permis d'introduire quotidiennenemt 0,3 ml environ d'un extrait aqueux de feuille de mûrier sans entraîner d'accidents trop nombreux.

1. L'efficacité de la méthode a été établie d'abord sur des *jeûneurs* : les vers d'un lot, privés de nourriture respectivement 1, 2, 3, ... jours après leur dernière mue ont été nourris à la sonde jusqu'à leur mort ou à l'apparition de signes de nymphose : les vers d'un lot de contrôle étaient privés de nourriture le même jour dans les mêmes conditions d'âge mais laissés sans alimentation supplémentaire à la sonde.

Résultats. — Au printemps (fin avril) les durées minimales d'alimentation normale initiale nécessaires pour obtenir des chrysalidations furent respectivement : 6 jours pour les jeûneurs stricts (16 cas) et 4 jours pour les jeûneurs alimentés à la sonde (18 cas).

En automne (octobre) les durées minimales d'alimentation initiale nécessaires pour obtenir des chrysalidations furent 7 jours pour les jeûneurs (32 cas) et 4 jours pour les jeûneurs alimentés à la sonde (26 cas).

L'alimentation à la sonde permet donc d'atteindre la métamorphose malgré 2 à 3 jours en moins, suivant la saison, d'alimentation normale.

2. La même expérimentation a été répétée sur des lots de vers *décérébrés* 2 à 10 jours après la dernière mue : la décérébration entraînant automatiquement la non-alimentation spontanée et l'inanition, une partie de ces opérés a été nourrie à la sonde, les autres ont constitué les sujets de contrôle.

Résultats. — Au printemps le minimum d'alimentation initiale indispensable pour atteindre la nymphose fut de 7 jours et demi à 8 jours chez les décérébrés de contrôle (29 cas) et seulement de 4 jours chez les décérébrés alimentés à la sonde (34 cas).

En automne, minimum de 9 jours d'alimentation normale pour les 44 décérébrés de contrôle, de 6 jours pour les 72 décérébrés nourris à la sonde.

De la comparaison des jeûneurs et des décérébrés à la même saison, il ressort que l'alimentation forcée post-opératoire est plus efficace (ou au moins autant) chez les décérébrés que chez les jeûneurs stricts non lésés.

L'absence de cerveau, non seulement ne met pas les sujets qui en sont privés en état d'infériorité vis-à-vis des jeûneurs, mais semble les avantager : d'ailleurs les décérébrés, bien que, hyperréflectifs, se laissent bien mieux sonder que les jeûneurs qui se débattent davantage pendant et après le sondage. Or, d'après les expériences antérieures (Bounhiol, 1936) confirmées par les cas « contrôle » ci-dessus, l'alimentation indispensable pour obtenir une chrysalide à partir d'un décérébré doit être plus longue que l'alimentation initiale avant mise à jeun pour obtenir une chrysalide à partir d'un jeûneur; cela s'expliquait jusqu'à ce jour par l'intégrité anatomique du jeûneur qui devait utiliser mieux que le décérébré, les matériaux acquis. Il semble que cette conception doive être révisée.

Pratiquement le rôle du cerveau dans l'utilisation des matériaux alimentaires serait faible, sinon négligeable : les décérébrés utilisent avec profit l'extrait de mûrier administré.

L'activité assimilatrice s'effaçant ainsi, la période minimale d'activité morphogénétique (neurosécrétrice, etc.) compatible avec la métamorphose s'en trouve rectifiée : le rôle du cerveau dans ce domaine fonctionnel atteint plus précocement qu'on n'avait pu le démontrer antérieurement, un niveau suffisant pour permettre la réalisation de la nymphose.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(*Laboratoire de Biologie animale, PCB-SPCN, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Mise en évidence de molécules d'hémoglobine et de ferritine dans certaines cellules d'*Arenicola Mariba *L.* Note (*) de

MM. **Jean Roche**, **Marcel Bessis**, Mme **Jeanine Breton-Gorius** et Mlle **Hélène Stralin**, présentée par M. Albert Policard.

Les cellules bordantes du « lacis vasculaire » d'*Arenicola Marina* L. renferment de grandes vacuoles remplies de cristaux dans lesquelles on peut reconnaître la structure caractéristique de la molécule d'hémoglobine. Des molécules de ferritine se trouvent dispersées, ou en amas rappelant ceux des sidéroblastes des Mammifères autour de ces vacuoles.

Le microscope électronique permet de caractériser directement, par leur morphologie, un certain nombre de molécules. Parmi celles-ci, la ferritine ([4]), ([6]), ([7]) qu'on identifie par la disposition du complexe ferrugineux, a été retrouvée dans de nombreuses cellules chez les Mammifères, particulièrement dans les érythroblastes ([2]), ([3]). D'un autre côté, la méthode de coloration négative de Brenner et Horne ([5]) permet de reconnaître la forme de la molécule d'hémoglobine de certains vers marins ([8]), ([9]). Vues de face, les molécules de celle-ci se présentent comme des hexagones composés de six sub-unités. De profil, elles offrent un aspect caractéristique, ressemblant à la lettre H.

Jusqu'à présent, il n'a pas été possible de localiser dans un organe défini l'hémoglobinogenèse chez les Invertébrés où le pigment existe à l'état libre dans le sang. Dans des recherches en cours, poursuivies chez *Arenicola Marina* L. nous avons tenté d'élucider ce problème. Nous avons commencé par rechercher, par des colorations cytochimiques, en territoires présentant une accumulation de fer (réaction de Perls) et d'hémoglobine (coloration au cyanol). Nous avons observé l'une et d'autre dans deux organes, les néphridies et un « lacis vasculaire » qui se trouve dans la partie postérieure du corps de l'animal, entourant le vaisseau dorsal. L'étude histologique de cet organe sera publiée ultérieurement; nous ne décrirons ici que le contenu des vacuoles se trouvant dans les cellules bordant ce lacis vasculaire.

Près du bord apical des cellules, vers le vaisseau central, on trouve un certain nombre de vacuoles (5 à 100 par cellule). Chez certains sujets, le contenu de celles-ci est amorphe, de densité moyenne au microscope électronique. Chez d'autres, on observe, au centre de la vacuole, un cristal ayant une périodicité parfaitement marquée, qui varie de 200 à 230 Å. Dans certains cas, lorsque le cristal est bien orienté, on y décèle distinctement la structure en rosette caractéristique de la molécule d'hémoglobine de ce ver. Par ailleurs, le contenu des vacuoles présente une réaction au cyanol nettement positive.

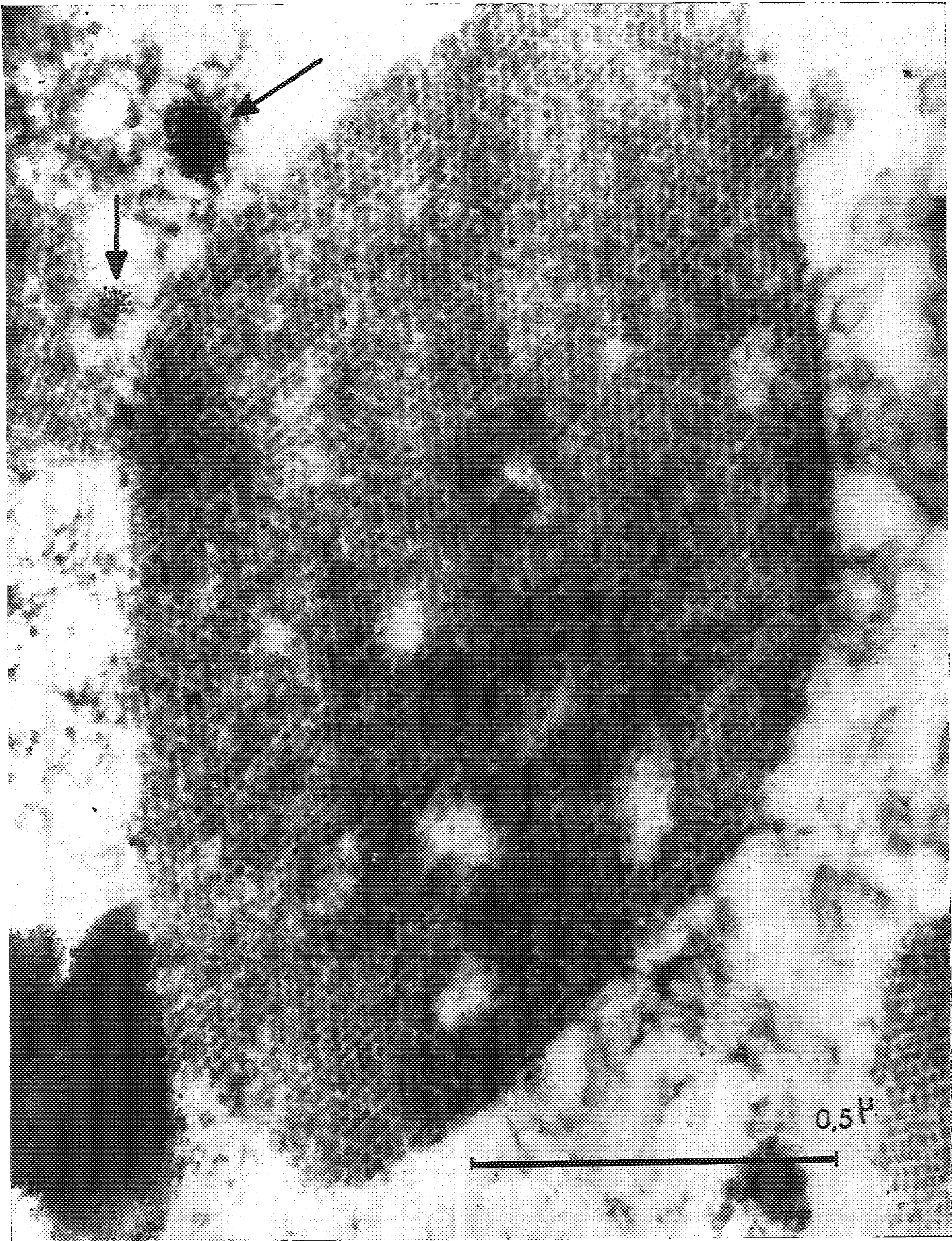


Fig. 1. — Grand cristal d'hémoglobine dans une cellule bordante du lacis vasculaire.
En haut : deux amas de ferritine (flèches).

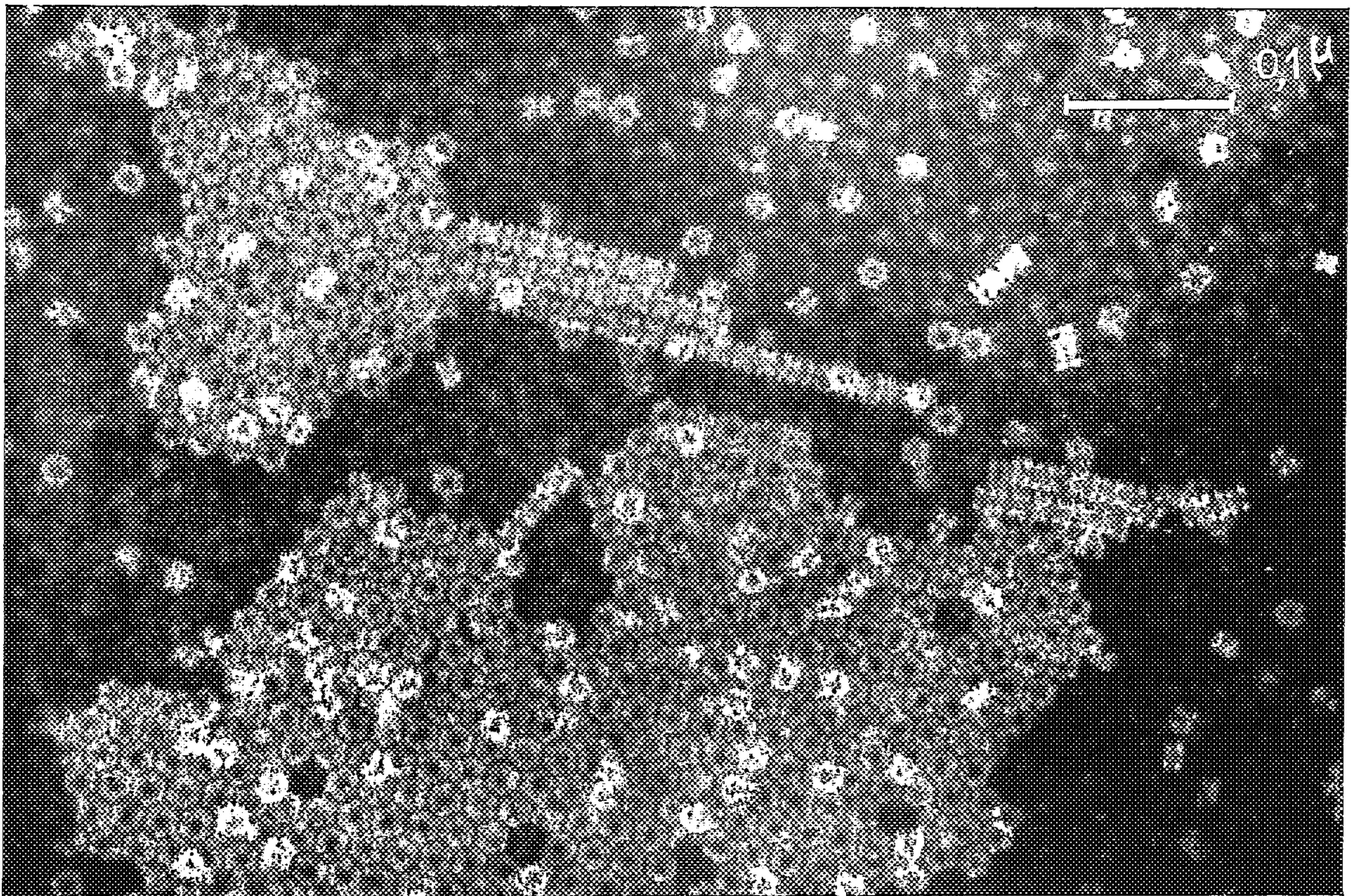


Fig. 2. — *En haut :* molécules d'hémoglobine vue de face et de profil; provenant du sang circulant (technique de coloration négative).

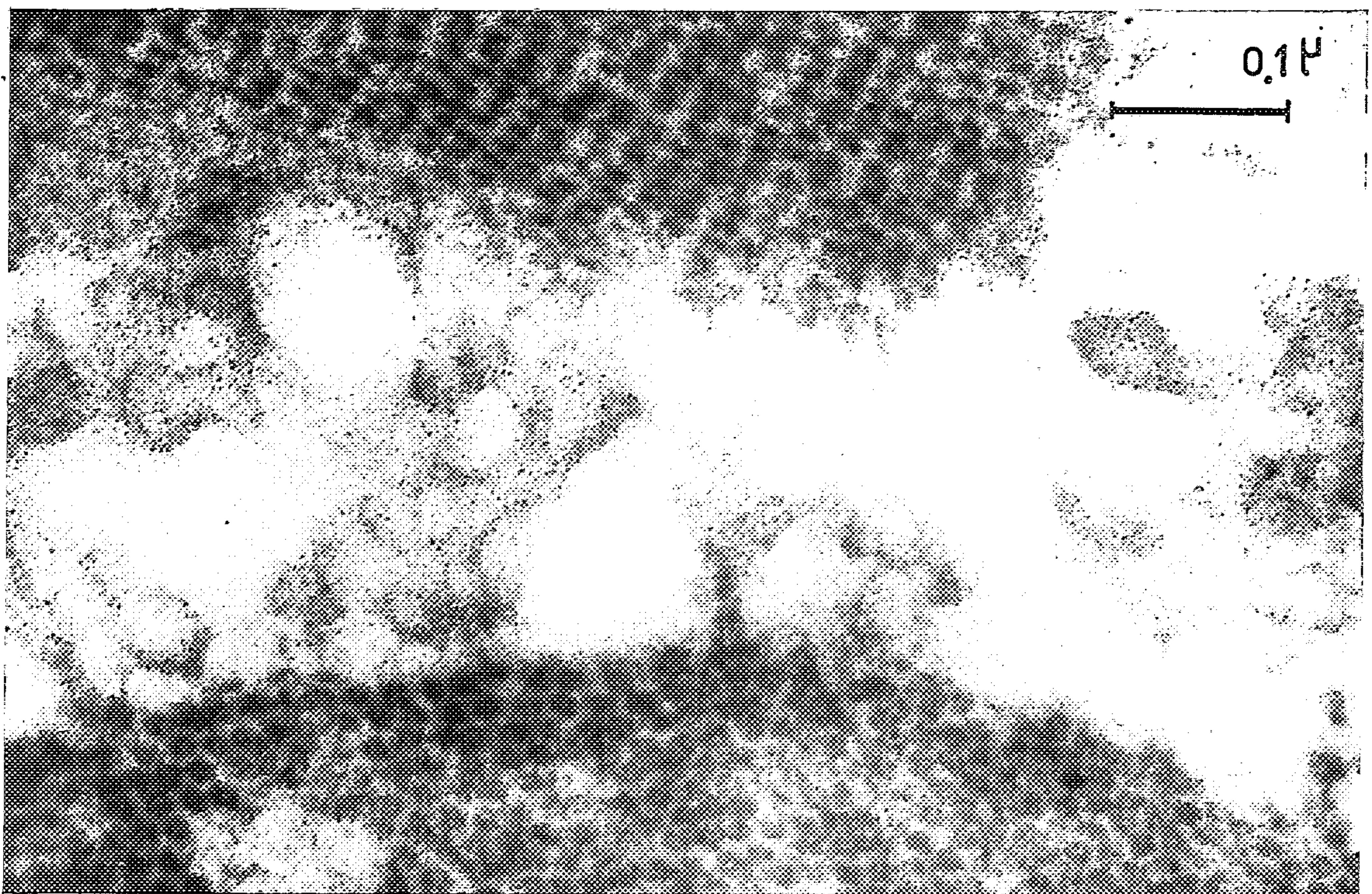


Fig. 3. — *En bas :* Détails de deux cristaux intra-cytoplasmiques montrant en haut les molécules vues par la tranche, en bas une de face.

Des molécules de ferritine se trouvent dispersées autour de ces vacuoles. De loin en loin, on observe des amas de ferritine, rappelant d'une manière frappante les granules des sidéroblastes ([1]), ([2]), ([3]), au niveau desquels la réaction de Perls est positive.

La question qui se pose est de savoir si ces cellules sécrètent l'hémoglobine, ou si au contraire, elles la catabolisent. Nos recherches sont encore trop peu avancées pour répondre à cette question.

(*) Séance du 5 juin 1961.

([1]) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1271.
([2]) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *J. biophys. biochem. Cytol.*, 3, 1957, p. 503.
([3]) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *J. biophys. biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 231.
([4]) M. Bessis et J. Breton-Gorius, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1360.
([5]) S. Brenner et R. W. Horne, *Bioch. Biophys. Acta*, 34, 1959, p. 103.
([6]) J. L. Farrant, *Biochem. and Biophysics*, 13, 1954, p. 509.
([7]) D. N. S. Kerr et A. R. Muir, *J. Ultra-struct. Res.*, 3, 1960, p. 313.
([8]) J. Roche, M. Bessis et J.-P. Thiery, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 275.
([9]) J. Roche, M. Bessis et J.-P. Thiery, *Bioch. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 182.

(*Collège de France* et *Centre National de Transfusion Sanguine, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Interconversion aldose-cétose par l'eau de baryte. Étude polarimétrique et chromatographique.* Note (*)
de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, MM. **Jean-Émile Courtois** et **Paul Le Dizet**, présentée par M. René Fabre.

En contact avec l'eau de baryte N/20 et à la température ordinaire, les oses et les disaccharides réducteurs subissent au cours du temps une interconversion aldose-cétose appréciable accompagnée, dans le cas des disacharides (lactose et maltose en particulier) d'une hydrolyse de l'épimère cétonique.

Parmi les solutions alcalines susceptibles de provoquer sur les oses et les saccharides réducteurs une interconversion aldose-cétose appréciable, la baryte apparaît comme un des meilleurs agents d'épimérisation ([1]), ([2]).

Agissant à la température du laboratoire, elle permet une étude cinétique de la réaction par l'appréciation simultanée des données polarimétriques et chromatographiques; la seule précaution à prendre est alors de limiter la dégradation de la molécule par l'emploi de faibles concentrations de baryte.

Nous donnons ici les résultats obtenus avec l'eau de baryte N/20 (préparée à partir de l'eau de baryte N/3 du Codex), agissant comparativement sur deux disaccharides, le lactose et le maltose, un hexose, la galactose et deux pentoses, le D-ribose et le D-xylose, tous à la concentration M/8.

Les variations de $[\alpha]_D$ ont été suivies au polarimètre Laurent, à la raie D du sodium. L'étude chromatographique (chromatographie descendante) a été faite sur papier Arches 304 et sur papier Whatman 3 mm, en utilisant le solvant butanol, pyridine, eau, 9 : 5 : 4 en volumes, avec des durées de contact variant de 20 à 48 h suivant le sucre étudié. La révélation était faite avec une solution alcoolique de β-naphtylamine et thymol acidifiée par l'acide orthophosphorique, les résultats étant contrôlés, dans les cas douteux, par l'urée chlorhydrique (spécifique de la plupart des cétoses) et par le naphtorésorcinol dans l'acide phosphorique (réactif des cétopentoses).

1. *Lactose.* — Les variations du pouvoir rotatoire sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Temps...	0.	2 h.	4 h.	6 h.	24 h.	2 j.	4 j.	6 j.	20 j.	30 j.
$[\alpha]_D$......	+48°,8	46°,8	45°,3	42°,5	32°,4	24°,5	21°,9	21°,3	20°,1	18°,9

La technique chromatographique conduit aux résultats suivants : après 2 h de contact sucre-baryte (48 h à la cuve), on constate la présence, au-dessous de la tache du lactose, d'une seconde tache, de teinte jaune clair (révélateur à la β-naphtylamine) correspondant à un sucre cétonique, comme le

confirme la révélation à l'urée chlorhydrique; la proportion de ce sucre augmente avec le temps. Après 24 h, apparaissent en outre deux autres sucres migrant respectivement comme le galactose et le fructose; la proportion de ces deux hexoses croît progressivement au détriment du disaccharide cétonique.

Ces faits peuvent s'interpréter par l'hypothèse d'une interconversion aldose-cétose prenant naissance dès le début du contact sucre-baryte et conduisant vraisemblablement au lactulose. Ce dernier s'hydrolyserait ensuite sous l'action de la baryte en ses deux constituants, galactose et fructose.

Nous donnerons ailleurs une justification de cette manière de voir.

2. *Maltose*. — L'action de la baryte sur le maltose, étudiée dans les mêmes conditions de concentrations, ne diffère guère de la précédente. Comme pour le lactose, le pouvoir rotatoire décroît au cours du temps.

Temps...	0.	30 mn.	1 h.	3 h.	5 h.	7 h.
$[\alpha]_D$.......	+126°,2	125°,0	124°,3	122°,4	120°,7	118°,6
Temps...	24 h.	30 h.	2 j.	3 j.	14 j.	30 j.
$[\alpha]_D$.......	+104°,9	99°,2	89°,7	80°,2	69°,1	61°,3

L'examen chromatographique ne permet de déceler aucune réaction d'hydrolyse après 7 h de contact sucre-baryte; quant à l'épimère cétonique, il ne peut être mis en évidence que par le révélateur à l'urée chlorhydrique : les vitesses de migration du maltose et du maltulose sont en effet trop voisines, avec les solvants utilisés au laboratoire, pour que le révélateur à la β-naphtylamine permette de distinguer leurs deux taches, brune et jaune clair.

Après 24 h, deux chromatogrammes sont révélés comparativement avec les deux réactifs : la β-naphtylamine indique la présence simultanée du maltose, du glucose, du fructose et de traces de mannose; l'urée chlorhydrique permet de caractériser, en plus du fructose, un autre sucre cétonique migrant sensiblement comme le maltose témoin (maltulose vraisemblablement). Il semble donc que, sous l'action de la baryte, le maltose, tout comme le lactose, subit une interconversion aldose-cétose, accompagnée d'une hydrolyse de l'épimère cétonique en glucose et fructose; l'alcalinité de la liqueur expliquerait l'apparition du mannose, épimère du glucose.

3. *Galactose*. — Du point de vue polarimétrique, l'action de la baryte sur le galactose se traduit par une diminution du pouvoir rotatoire.

Temps...	0	2 h.	4 h.	6 h.	24 h.	2 j.	5 j.	8 j.
$[\alpha]_D$.......	+72°,3	70°,9	70°,2	68°,6	59°,2	55°,5	47°,8	40°,9

La technique chromatographique permet de déceler, après seulement 45 mn de contact avec la baryte, la présence d'un sucre cétonique (sans doute le tagatose), bien séparé du galactose après 20 h à la cuve; la proportion

de ce sucre augmente avec le temps et, après 24 h, apparaît un troisième sucre non cétonique, migrant plus vite que les deux précédents (probablement le talose).

4. *D-ribose et D-xylose.* — Dans l'eau de baryte N/20, le pouvoir rotatoire des deux pentoses diminue en valeur absolue.

	Temps...	0.	2 h.	6 h.	24 h.	3 j.	8 j.
$[\alpha]_D$	D-ribose.....	−23°,3	−21°,5	−20°,3	−17°,5	−13°,5	−12°,6
	D-xylose.,...	−17°,6	−14°,4	−13°,5	−11°,3	− 8°,1	− 7°,5

L'étude chromatographique conduit aux résultats suivants : après 27 h de contact avec la baryte, on observe, au-dessus de la tache du ribose, des traces d'un sucre migrant comme l'arabinose témoin; puis au bout de 48 h, une faible quantité d'un troisième sucre, que la révélation au naphtorésorcinol permet d'identifier à un cétopentose; la proportion de ces deux épimères s'accroît avec le temps.

Dans le cas du D-xylose, on décèle, après au moins 24 h de contact avec la baryte, deux épimères migrant l'un plus vite, l'autre moins vite que le D-xylose, le premier se révélant comme un cétopentose.

Pour l'un et l'autre de ces deux pentoses, les trois épimères sont bien séparés après 20 h de contact avec le solvant butanol, pyridine, eau 9 : 5 : 4, en chromatographie descendante sur papier Arches 304 et sur papier Whatman 3 mm.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) A. DE GRANDCHAMP-CHAUDUN, J. E. COURTOIS et P. LE DIZET, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 227-235.

(2) J. E. COURTOIS, A. DE GRANDCHAMP-CHAUDUN et P. LE DIZET, *Ann. Pharm. Franç.*, 18, 1960, p. 689-697.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.)

SÉROLOGIE. — *Existence de globulines de faible mobilité électrophorétique dans le sérum de l'Anguille soumise à des injections répétées de sérum humain.* Note (*) de M. **Jean Fine** et Mme **Andrée Drilhon**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Le sérum de l'Anguille normale se distingue du sérum des Mammifères et de l'Homme par l'absence de globulines de mobilité γ_2 quel que soit le type d'électrophorèse auquel est soumis le sérum (électrophorèse optique, sur papier, en gélose, en gel d'amidon) ([1]).

Des constatations analogues ont été faites sur les sérums de la plupart des Téléostéens ([2]), ([3]). Le sérum de l'Anguille contient par contre une fraction de mobilité β-globuline très importante.

Nous avons voulu voir si cette fraction suppléait à l'absence de globulines γ_2 comme support de l'immunité chez ces animaux. Pour ceci, nous avons soumis des anguilles à des séries d'injections de protéines étrangères (sérum humain), puis recherché les modifications protéiques présentés par les animaux soumis à cette expérience.

Protocole expérimental. — Trois lots d'anguilles d'avalaison, pesant de 540 à 850 g, reçoivent une série d'injections intramusculaires de sérum humain (mélange du sérum de 20 individus normaux, additionné d'un même volume de polyvinylpyrrolidone à 25 % (P. V. P).

Chaque lot de 15 anguilles comprend trois témoins vivants dans des conditions identiques de température, de jeûne et d'obscurité, trois témoins recevant trois fois par semaine une injection de P. V. P. seule, enfin neuf anguilles reçoivent trois fois par semaine une injection de 1 ml du mélange sérum humain/P. V. P. pendant un mois.

Après un arrêt de 4 à 8 jours on effectue une saignée de l'animal.

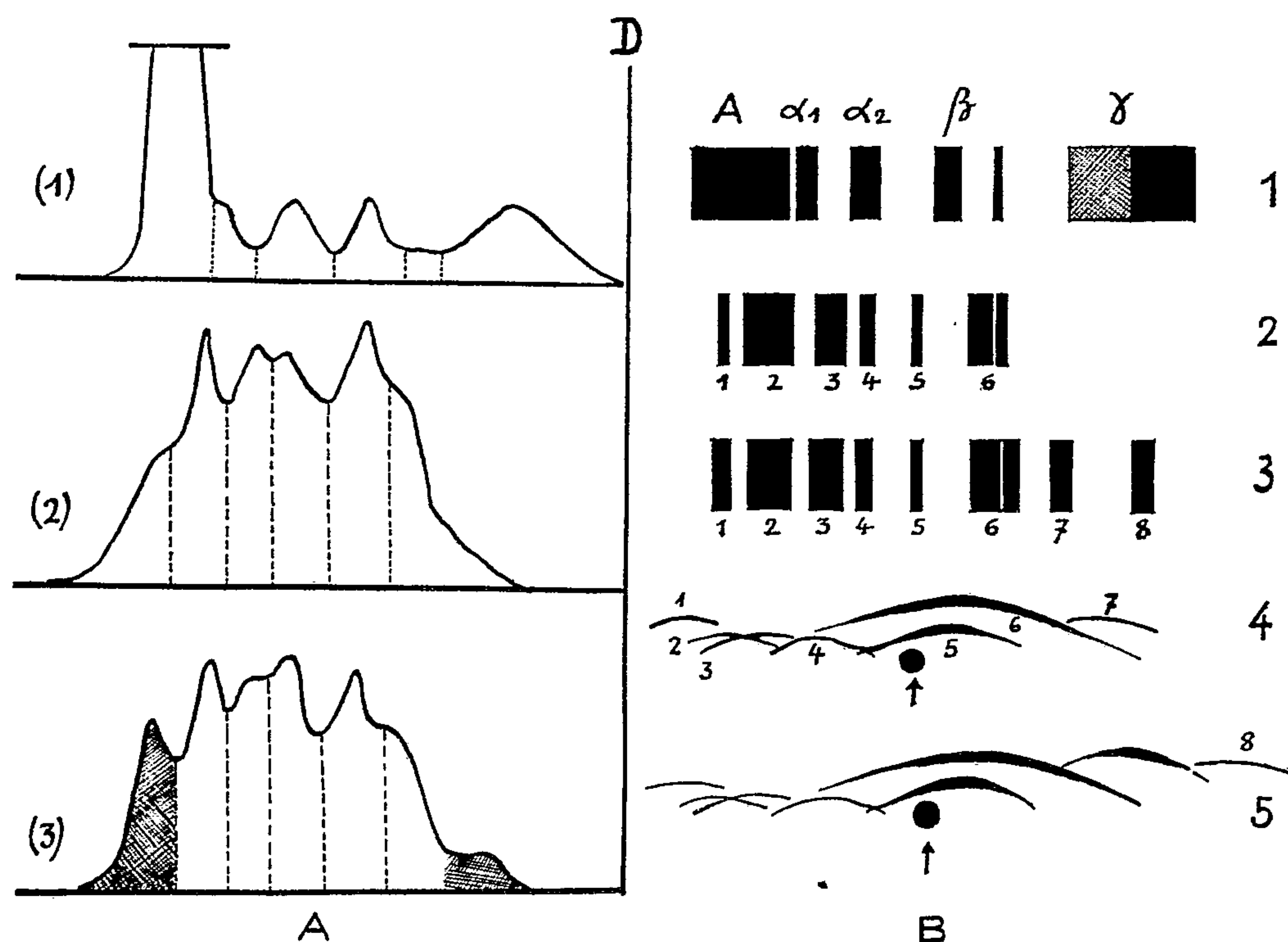
Ces injections entraînent une mortalité importante et certains animaux sont sacrifiés après un nombre variable d'injections (3, 6, 13 ou 15 injections).

Les sérums de ces animaux sont étudiés comparativement avec ceux des témoins par électrophorèse sur papier, en gélose et par analyse immuno-électrophorétique effectuée à l'aide d'un sérum de Lapin antisérum d'Anguille normale ([4]).

Résultats. — 1° Le sérum des animaux témoins ayant reçu des injections de P. V. P. seule ne présente aucune modification protéique par rapport aux animaux témoins n'ayant reçu aucune injection.

2° Tous les animaux ayant reçu des injections de sérum humain mélangé à la P. V. P. présentent les modifications suivantes de leurs protéines sériques :

a. L'électrophorèse sur papier (*fig.* 1) permet de noter une augmentation de la fraction la plus mobile (préalbumine) et une augmentation de la fraction la plus lente (γ-globulines).



A. Électrophorèses sur papier : 1, sérum humain normal; 2, sérum d'Anguille; 3, sérum d'Anguille soumise à des injections de sérum humain.

B. Électrophorèses en gélose : 1, sérum humain normal; 2, sérum d'Anguille témoin; 3, sérum d'Anguille soumise à des injections de sérum humain.
Analyse immunoélectrophorétique
(à l'aide d'un sérum de Lapin antisérum d'Anguille) :
4, sérum d'Anguille témoin; 5, sérum d'Anguille injectée.

b. L'électrophorèse en gélose (*fig.* 1) individualise beaucoup mieux les perturbations protéiques du sérum de ces animaux. On peut noter l'augmentation de la fraction 1 (préalbumine), l'augmentation importante de la fraction 7 (de mobilité β_2, γ_1), zone qui est à peine visible chez le sujet normal, et l'apparition d'une fraction 8 (de mobilité γ_2).

c. L'analyse immunoélectrophorétique (*fig.* 1) montre l'augmentation de la ligne 7 (β_2, γ_1) et l'apparition d'une nouvelle ligne de précipitation 8 chez certains animaux seulement.

Discussion. — Les résultats de l'électrophorèse en gélose mettent en évidence, chez les animaux traités par du sérum humain, une fraction protéique, de mobilité γ_2, qui n'est pas révélée dans le sérum des animaux témoins ni par l'électrophorèse ni par l'analyse immunologique.

Cependant le sérum de Lapin immunisé par du sérum d'Anguille normale réagit avec cette fraction protéique γ_2, donc contient des anticorps précipitants contre cette fraction protéique.

Il faut donc admettre que cette fraction existe dans le sérum de l'Anguille normale en quantité suffisante pour produire des anticorps chez le Lapin mais insuffisante pour être mise en évidence par électrophorèse ou immunoélectrophorèse.

L'injection de sérum humain à l'Anguille entraîne donc l'augmentation de deux fractions protéiques dont le taux est très bas chez l'animal normal : la fraction β_2 (γ_1) et la fraction γ_2.

Ceci paraît être tout à fait analogue à ce qui est observé chez les Mammifères ou chez l'Homme. En effet, on sait que l'hyperimmunisation du Cheval par la toxine diphtérique, produit une augmentation considérable de la zone β_2 dans le sérum de cet animal alors que chez l'Homme, la fraction γ_2 est le support de nombreux anticorps.

Le fait que, chez l'Homme, il existe des relations indiscutables entre les γ-globulines-anticorps et les cellules plasmocytaires et réticulaires a permis à différents chercheurs américains ([5]) de constater que, chez les espèces de Poissons (en particulier chez les Téléostéens) où les γ-globulines n'étaient pas décelés par l'électrophorèse, les cellules analogues aux plasmocytes dans la rate de ces animaux, n'existaient qu'en petit nombre.

Nos expériences montrent que, chez l'Anguille, l'injection de protéines humaines suscite l'apparition dans le sérum de cet animal, de deux fractions globuliniques, de mobilités γ_1 et γ_2, fractions qui n'existaient qu'à l'état de traces chez le sujet normal et de ce fait étaient pratiquement impossibles à déceler.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) A. Drilhon, J. Fine et F. Lebourdelles, *Ann. Inst. Océano.*, 35, 1958, p. 140-148.
(2) E. Lowell-Becker, *Physiological Zoology*, 31, 1958, p. 228.
(3) K. R. Woods et R. L. Engle, *Biol.*, Bull., 113, 1957, p. 362-363.
(4) J. Fine et A. Drilhon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3241.
(5) R. L. Engle, K. Paulsen et J. A. Pert, *Soc. Exp. Biol. and Med.*, 98, 1958, p. 905-909.

(*Laboratoires de Physiologie de l'Institut Océanographique et Centre National de la Transfusion sanguine.*)

A 15 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser la liste des candidats à la place d'Académicien libre vacante par la mort de M. *Albert Pérard*, présente la liste suivante :

En première ligne..........	M.	**Jean Verne.**
En deuxième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*..	MM.	**Georges Bouligand.** **Georges-Albert Boutry.** **Alfred Fessard.** **Henri Moureu.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 35 m.

R. C.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 27 février 1961.)

Note présentée le 20 février 1961, de M. *Pierre Vernotte*, L'exploitation des données expérimentales, et les limites d'emploi des machines à calculer :

Page 1271, 5[e] ligne en remontant, *au lieu de*

$$S \simeq 2^{\frac{1}{4}} \pi^{-\frac{1}{2}} (m+n+1)^{-\frac{1}{2}} \left(1+2^{\frac{1}{2}}\right)^{m+n+1},$$

lire

$$S \simeq 2^{-\frac{3}{4}} \pi^{-\frac{1}{2}} (m+n)^{-\frac{1}{2}} \left(1+2^{\frac{1}{2}}\right)^{m+n+1}.$$

(*Comptes rendus* du 13 mars 1961.)

Note présentée le 6 mars 1961, de M. *Claude Mercier*, Critère nécessaire de stabilité pour un système toroïdal hydromagnétique en pression scalaire :

Page 1578, 1[re] ligne, *au lieu de* constantes ainsi que ses dérivées, *lire* continues ainsi que ses dérivées.

(*Comptes rendus* du 5 avril 1961.)

Note présentée le 27 mars 1961, de M. *Félix Bertaut*, Configurations de spins dans le cas général :

Page 2079, relation (7), *au lieu de*

$$\zeta_{is}(0) = \zeta(0) + \zeta_{\Phi}(0) + \zeta_{as}(0),$$

lire

$$\zeta(0) = \zeta_{is}(0) + \zeta_{\Phi}(0) + \zeta_{as}(0).$$

(*Comptes rendus* du 10 avril 1961.)

Note présentée le 20 mars 1961, de M. *Jacques Navech* :

Page 2250, dans le titre, *au lieu de* Synthèse de phosphates de 2-bromoéthyle et de phosphates..., *lire* Synthèse de phosphates de 2-bromoéthyle et de bromures....

(*Comptes rendus* du 24 mai 1961.)

Note présentée le 15 mai 1961, de M. *Khaled Maghout*, Algorithme pour la résolution des programmes linéaires :

Page 3186, 7e ligne, *au lieu de* $a_{ij}\, a_j$, *lire* $a_{ij}\, \alpha_j$.
» » 8e ligne, *au lieu de* $\bar{a}_j$, *lire* $\bar{\alpha}_j$.
» » 14e ligne, *au lieu de* $a_{ij}\, a_j$, *lire* $a_{ij}\, \alpha_j$.
» » 15e ligne, *au lieu de* $a_{ij}\, a_j$, *lire* $a_{ij}\, \alpha_j$.
» 3187, 8e ligne en remontant, *au lieu de* Solution $\alpha = 0$, *lire* Solution $\alpha_0 = 0$.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 JUIN 1961

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée d'une **Conférence de presse** qui aura lieu le 23 juin au Muséum national d'histoire naturelle, à Paris, concernant les dangers qu'un avant-projet du Ministère des Travaux publics risque de faire courir à la **Forêt de Fontainebleau.**

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Robert Courrier** présente un Ouvrage publié dans la Collection des Actualités scientifiques et industrielles Hermann, Paris et intitulé : *Études d'endocrinologie*, où sont réunies les acquisitions récentes ayant fait l'objet de séminaires dans sa Chaire du Collège de France en 1960. La première partie envisage les diverses gonadotropines (extraction, purification, propriétés, dosages biologiques). Dans la deuxième partie sont exposés les rapports entre le complexe hypothalamo-hypophysaire et la fonction adrénocorticotrope.

M. **Louis Antoine** adresse une collection de ses travaux de mathématiques.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Théodore Monod** :

Institut français d'Afrique noire. *Cartes ethno-démographiques de l'Afrique occidentale.* Feuilles n° 2.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Paul Dubreil et Marie-Louise Dubreil-Jacotin. *Leçons d'algèbre moderne.*

2° Ciba foundation study group n° 8. *Problems of pulmonary circulation*, in honour of Prof. G. Liljestrand.

3° *Anniversaries in* 1961 *of interest to physicists*, by E. Scott Barr.

4° *A descriptive atlas of New Zealand*, edited by A. H. McLintock.

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS, NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Académicien libre en remplacement de M. *Albert Pérard*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour	2e tour	3e tour
Nombre de votants..........	62	62	59
	Nombre de suffrages.		
M. Henri Moureu...........	21	31	29
M. Alfred Fessard..........	15	20	26
M. Georges Bouligand.......	13	6	
M. Georges-Albert Boutry...	7	4	2
M. Jean Verne..............	6		2
Bulletins blancs.............		1	

Aucun candidat n'ayant obtenu la majorité absolue, il est procédé, conformément au règlement, au scrutin de ballotage entre les deux candidats qui n'en ont point deux autres supérieurs en suffrages, MM. Henri Moureu et Alfred Fessard. Le nombre des votants étant de 60, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.
M. Henri Moureu.................	34
M. Alfred Fessard................	26

M. **Henri Moureu**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

MM. **Roger Heim** et **Clément Bressou** sont désignés pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu le 29 juin 1961, au Muséum national d'histoire naturelle, à Paris, à l'occasion du deux-centième anniversaire de la fondation de l'**Académie d'Agriculture de France.**

M. **André Léauté** est désigné pour représenter l'Académie au **Congrès international de l'automatisation** qui aura lieu à Turin, du 24 au 26 septembre 1961.

M. **Paul Montel** est désigné à nouveau pour représenter l'Académie dans le Comité de direction de la **Caisse nationale des lettres.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

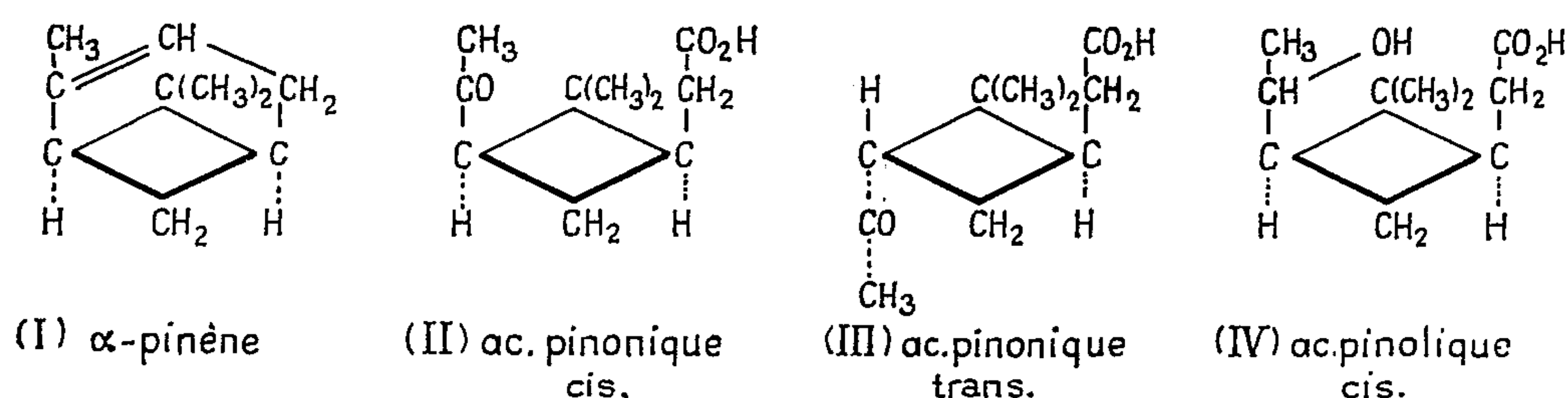
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transformation des acides pinoliques en lactones.* Note (*) de M. **Marcel Delépine.**

Rappel de la préparation des acides pinoliques. Expériences relatives à l'action de l'acide sulfurique sur ces acides; dans des conditions déterminées, il se forme une lactone, mais ce n'est pas celle de l'acide pinolique initial.

Le nom d'acide pinolique a été donné par Tiemann [1] (en 1900) à un acide obtenu en chauffant en tube scellé, à 185-200°, 8 g d'acide pinonique avec 10 g de potasse et 10 g d'alcool éthylique pendant 6-7 h. Il fit cette opération avec de l'acide pinonique solide inactif, F 105°, et avec de l'acide liquide optiquement actif, ayant $[\alpha]_D + 15°$ sous 1 dm. A son époque, on ne savait guère préparer l'acide pinonique actif pur cristallisé; quoi qu'il en soit, Tiemann put sortir de ses expériences des acides solides : pour l'inactif, des aiguilles F 99-100°; pour l'actif, de petites aiguilles bien formées, F 114-115° dont il dit qu'une solution alcoolique à 33 % tourne sous 1 dm de — 7° (soit $[\alpha]_D - 21°$).

Lors de notre travail sur l'hydrogénation des composés carbonylés par le nickel Raney, Horeau et moi [2] retrouvâmes très nettement les points de fusion donnés par Tiemann pour ses acides pinoliques, mais ayant été accaparés par de nombreuses autres hydrogénations, nous nous contentâmes de la constatation certaine que l'hydrogénation des acides pinoniques *l*, *d* ou *dl* en milieu légèrement alcalinisé conduisait aux acides pinoliques.



(I) α-pinène (II) ac. pinonique cis. (III) ac. pinonique trans. (IV) ac. pinolique cis.

Une donnée importante de l'expérience de Tiemann est que le milieu fortement alcalin utilisé ne détruit pas la structure primitive de l'acide pinonique, puisque cet auteur a constaté que l'oxydation de ses acides pinoliques régénérait les acides pinoniques primordiaux. Cette observation mérite d'être soulignée, car j'avais démontré, bien longtemps après (en 1936) qu'en milieu alcalin même très faible (0,1 N, par exemple), un acide pinonique actif (ou racémique) se transforme, avec équilibre, en un mélange

du produit initial et de son isomère résultant du déplacement de la chaîne $CH_3.CO$— de l'autre côté de l'anneau tétraméthylénique, par suite de l'énolisation de la fonction cétone; il n'y a de changement que dans la situation du tronçon $CH_3.CO$, puisque le produit isomère reproduit l'acide initial par action des alcalis [*voir* ([3])]. Ayant supposé que les acides pinoniques solides résultant de l'oxydation des pinènes-α (*d*, *l* ou *dl*) en milieu tamponné conservaient les tronçons du cycle hexagonal des pinènes (I) dans leur direction primitive, je leur avais attribué une configuration cis, (II) et, partant, au produit d'isomérisation alcaline une configuration trans, (III), par rapport au cyclobutane qui préexiste dans les pinènes.

Quoi qu'il en soit, l'hydrogénation par le nickel Raney, avec ou sans platine, nous avait conduits, Horeau et moi, aisément aux acides pinoliques. Plus tard, j'ai constaté que l'emploi d'un acide pinonique transformé en mélange cis et trans par les alcalis donnait encore des rendements en acide pinolique cristallisé excellents, ce qu'on pouvait attendre d'après le travail de Tiemann. On arrive régulièrement avec les acides actifs à un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ 27° dans l'alcool ($c = 0,1$); ce pouvoir étant lévogyre avec un acide pinonique dextrogyre (originel, cristallisé) et dextrogyre avec son antipode. Je signale, pour mémoire, que Le Van Thoï ([4]) a obtenu aussi des rendements excellents, voire quantitatifs, avec de l'acide *dl* pinonique et du nickel Raney à la pression atmosphérique, et que Kergomard ([5]), opérant en autoclave en milieu presque neutre, sous pression (80 kg) obtint un acide $[\alpha]_j + 21°,15$ (alcool, $c = 0,32$), en partant d'un acide pinonique lévogyre issu de l'α-pinène lévogyre.

A propos de cette hydrogénation, Trave ([6]), craignant les effets isomérisants des alcalis a hydrogéné de l'acide *dl* pinonique au moyen du borohydrure de potassium en milieu acide carbonique; il a obtenu un acide pinolique F 99-100°, comme celui de Tiemann et rapporté que cet acide se transformait quantitativement en acide *dl* pinonique F 100-102° par oxydation au moyen de CrO_3 en milieu acétique.

Le but de Trave était de déterminer la stéréochimie des dérivés pinoniques au point de vue cis et trans. Il pensait que si son acide pinolique pouvait se transformer en lactone, ce serait une indication sérieuse de la situation en cis des radicaux $CH_3.CHOH$— et —$CH_2.CO_2H$ (IV). Il n'obtint pas de lactone, ce qui inclinait à penser que l'acide pinolique avait la structure trans.

C'est précisément à ce sujet que je présente ce travail. Il se trouve qu'une série d'observations d'un tout autre ordre m'a conduit à l'obtention indubitable d'une lactone, mais ce n'est pas la lactone de l'acide initial; je n'en puis encore donner le mécanisme de production.

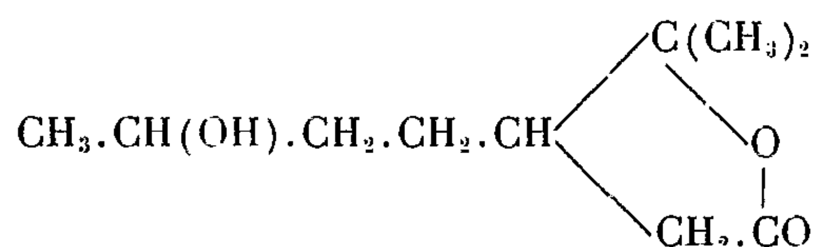
Ayant supposé qu'une déshydratation par l'acide sulfurique aboutirait peut être à un résultat, j'ai essayé l'action de l'acide concentré sur les acides pinoliques (actifs ou racémiques); en quelques heures, il s'est

produit, à la température ordinaire, une coloration d'abord rouge avec dégagement d'une forte odeur sulfureuse; au bout de plusieurs semaines, l'acide prend une couleur extraordinairement intense d'un bleu indigo magnifique, observable encore à 1/60 000e par dilution dans l'acide sulfurique; pour le moment, je laisse cette observation de côté. Par la suite, pensant que l'acide agissait ainsi, parce que concentré, j'ai examiné systématiquement l'action d'acides plus ou moins dilués pour m'arrêter aux proportions suivantes : acide sulfurique, 70 g; eau, 30 g; acide pinolique, 10 g. Le mélange d'acide et d'eau étant ramené à la température ordinaire, on y ajoute l'acide pinolique; après agitation, le tout devient homogène et l'on attend quatre ou cinq jours. A cette dilution, la solution se colore légèrement en rose.

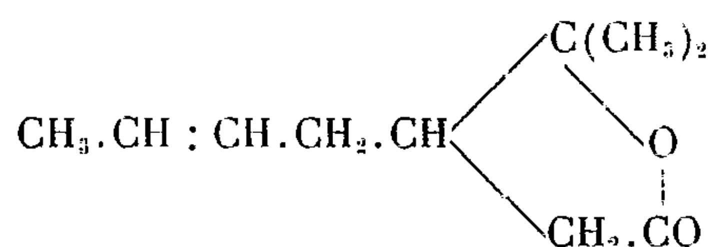
Pour en extraire les produits de transformation on ajoute au mélange le double de son volume d'eau. Il s'en sépare un liquide huileux qu'on extrait à l'éther; cette huile est un mélange d'une lactone et d'acide non transformé. La solution éthérée est privée de son acide par agitation avec une solution de carbonate de potassium (5 g environ dans 50-60 g d'eau) qu'on emploie en trois fois. La solution éthérée est ensuite séchée sur du sulfate de sodium anhydre; après en avoir chassé l'éther, on distille le résidu dans le vide. La lactone passe avec une constance remarquable à point fixe; par exemple, à 132° sous 16 mm Hg, à 137° sous 19 mm Hg (et à 260° sous la pression ordinaire). De la solution carbonatée on récupère un acide à peine altéré.

Le rendement en lactone atteint 70-75 %. C'est un liquide incolore, très mobile, d'odeur spéciale, agréable : d_0^0 1,0345; d_0^{23} 1,0165; n_D^{23} 1,463. R. M.$_D$ à 23°, 45,5; calculé selon Eisenlohr, 45,63.

L'analyse (due à M. Léger) conduit à la formule $C_{10}H_{16}O_2$: calculé %, C, 71,4; H, 9,58; trouvé %, C, 71,19; 70,94; H, 9,83; 9,66. Cette composition suggère plusieurs possibilités. On pourrait supposer une lactone normale formée entre le CO_2H et le CH.OH de l'acide pinolique, ou bien une transformation préalable de cet acide en méthoéthylheptanololide (V) (comparable à celle de l'acide pinonique en méthoéthylheptanoneolide), suivie de déshydratation (VI). Une double liaison dans la lactone est fort improbable, puisque la réfraction moléculaire n'en indique pas et que le permanganate reste sans réagir pendant plusieurs heures.



(V) Méthoéthylheptanololide



(VI) Méthoéthylhepténolide

On a trouvé par la spectroscopie une bande d'absorption vers 1780 cm^{-1}, laquelle passe pour caractéristique de la fonction γ lactone. Mais, pour le

moment, il n'est pas possible d'attribuer une formule certaine à ce produit de transformation.

Le pouvoir rotatoire de la lactone sans solvant est de l'ordre de 35-39°, de même signe que l'acide de départ, lui-même opposé à celui de l'acide pinonique. La chromatographie en phase vapeur semble indiquer qu'elle contient deux produits, bien que distillant à point fixe.

Traité par la soude N (10 cm³) en présence d'un peu d'alcool absolu (1,6 g) pendant 5 h, 1,02 g de cette lactone donne une solution complète; le dosage (à la phtaléine) indique une consommation de 6,1 cm³ de NaOH.N, alors que le calcul indique 6,07. Si l'on acidifie la solution (au rouge Congo), elle ne donne pas l'hydroxy-acide pinolique attendu; il se forme une huile neutre qui n'est autre que la lactone qu'on récupère avec son pouvoir rotatoire initial, à fort peu de chose près. Ce qui revient à dire que la lactone n'est pas la lactone de l'acide pinolique générateur.

On peut isoler le sel de sodium issu de la saponification de la lactone; on évapore à sec, dissout dans l'alcool et évapore la solution dans le vide; le sel cristallise très lentement, bien blanc. Sa destruction sulfurique après dessiccation à 105° a fourni 34,3 % de sulfate de sodium, alors que le calcul pour $C_{10}H_{17}O_3Na$ exige 34,15.

D'autres salifications sont en cours d'examen de la part de Mme Harispe et de Mlle Méa.

Ce travail incomplet, certes, devra être continué en vue de la constitution de ladite lactone.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) F. Tiemann, *Ber. d. chem. Gesell.*, 33, 1900, p. 2661.

(2) M. Delépine et A. Horeau, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1301; 202, 1936, p. 995; *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 4, 1937, p. 31.

(3) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 3, 1936, p. 1359; *Comptes rendus Congrès des Sociétés savantes*, Paris, 1927, p. 12.

(4) Le Van Thoï, *Ann. Chim.*, 12e série, 10, 1955, p. 76.

(5) A. Kergomard, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1161.

(6) R. Trave, *Gazzetta chim. ital.*, 85, 1955, p. 908.

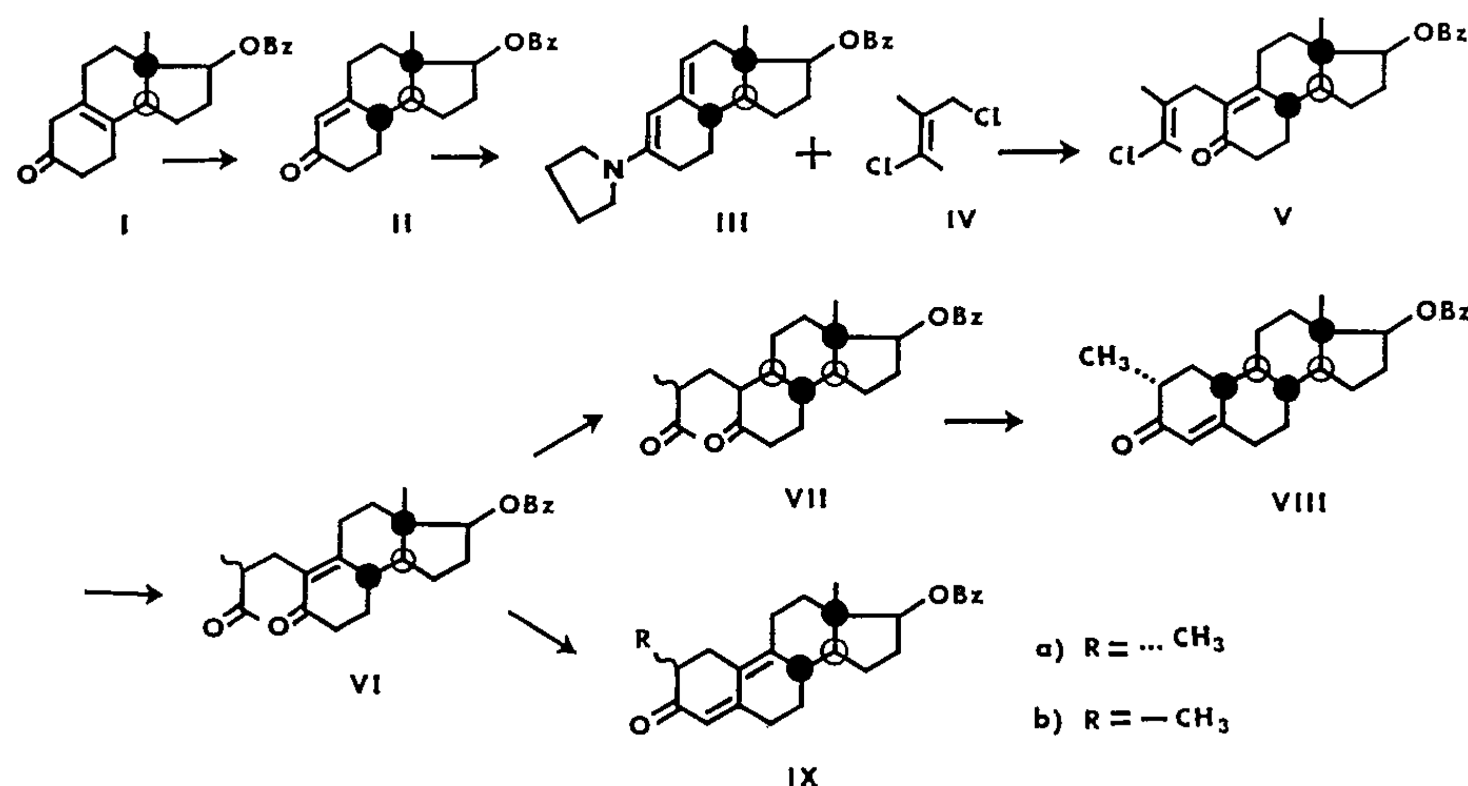
(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones du Collège de France.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'extension de la synthèse totale dans le groupe des nor-testostérones.* Note (*) de MM. **Léon Velluz, Gérard Nominé, Robert Bucourt, André Pierdet** et **Jean Tessier.**

La synthèse totale de divers stéroïdes récemment établie ([1]) autorise une extension vers des homologues alcoylés sur le noyau A ou vers des isomères de la série naturelle. A titre d'exemple, on décrit la préparation de la 2α-méthyl 19-nor-testostérone et de la 19-nor 9β,10α-testostérone.

Dans une première Note présentée en 1960 ([1]), nous avons montré comment on pouvait accéder à un terme représentatif du groupe des nor-stéroïdes, la 19-nor-testostérone, par une synthèse totale et stéréospécifique utilisant à son origine la cétone éthylénique (I), sous forme optiquement active. Puis, nous avons déduit ([2]), ([3]) de ce cheminement un accès original à l'hormone féminine naturelle, l'estradiol, exempte de tout diastéréoisomère artificiel.

La méthode de synthèse totale que nous avons ainsi fait connaître se prête à d'intéressantes extensions. En dehors de l'accès à la série du 13-propylgonane, que nous signalons par ailleurs ([4]), elle ouvre notamment la voie à des homologues alcoylés sur le noyau A, ou encore à des isomères de la série naturelle.

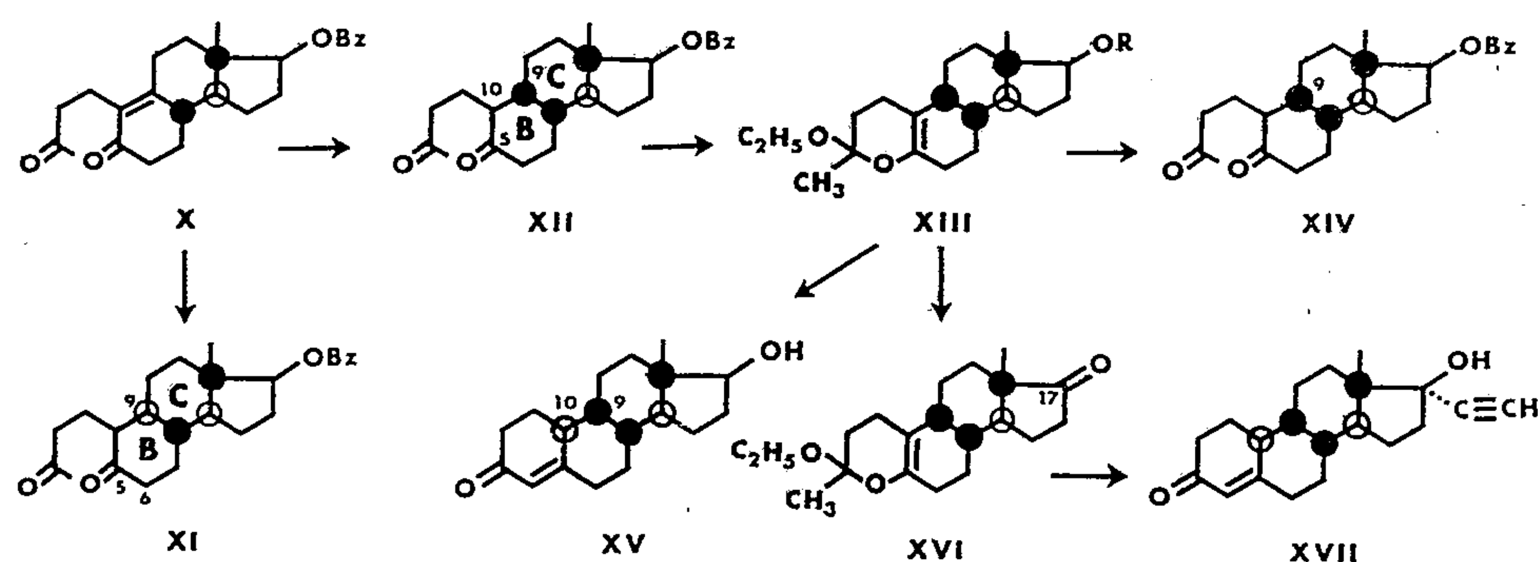


a. L'obtention des produits alcoylés est surtout illustrée, dans nos nouvelles expériences, par la préparation de la 2α-méthyl 19-nor-testostérone. Celle-ci s'effectue selon le schéma déjà utilisé lors de notre synthèse primitive ([1]), en remplaçant le 1.3-dichloro 2-butène par le 1.3-dichloro 2-méthyl 2-butène (IV) et en mettant à profit la réactivité de l'ène-amine (III) du dérivé tricyclique optiquement actif (II). La chlorocétone obtenue (V) fournit alors par hydrolyse la dione éthylénique cherchée (VI).

La dione saturée (VII) qui en dérive par hydrogénation catalytique en milieu alcalin est cyclisée en milieu acide. Elle fournit ainsi, comme prévu par nos résultats antérieurs, le dérivé benzoylé en 17 de la 2α-méthyl 19-nor-testostérone (VIII), F 185°,5, $[\alpha]_D + 126°$ ($c = 0,5$ %, chloroforme). Ce produit est identique à celui que nous avons obtenu par réduction selon Birch-Wilds de l'éther du 2-méthylestradiol ([5]), puis benzoylation ([6]).

Nous avons observé, d'autre part, que la cyclisation alcaline de la dione éthylénique (VI) engendre deux substances qui correspondent aux épimères 2α et 2β de la 2-méthylestradiénolone : (IX *a*), F 156°,5, $[\alpha]_D - 189°$ ($c = 0,6$ %, méthanol), et (IX *b*), F 140°, $[\alpha]_D + 12°$ ($c = 0,3$ %, méthanol).

L'obtention de ces deux épimères n'est pas surprenante si on la rapproche des difficultés que nous avons rencontrées ([3]) lors de l'aromatisation d'une structure cétodiénique homologue par simple énolisation. Ces observations traduisent, l'une comme l'autre, l'absence d'énolisation, dans les conditions utilisées, du carbonyle 3 vers le carbone 2.



b. L'accès à une série isomère est représenté par la synthèse de la 19-nor 9β, 10 α-testostérone.

Au cours de nos recherches sur la 19-nor-testostérone de synthèse, nous avions observé sur l'intermédiaire éthylénique (X) que le cours stéréochimique de l'hydrogénation était affecté par le pH. L'hydrogénation catalytique en milieu alcalin fournissait ainsi, avec un haut rendement, la structure 9α-H (XI).

En procédant à une hydrogénation en milieu acide, il se forme une quantité importante de la substance 9β-H (XII). La séparation des deux isomères est rendue aisée par la curieuse facilité de l'isomère 9β-H à se cycliser en dérivé dihydropyranique (XIII *a*, R = Bz), tandis que l'isomère 9α-H reste intact. Nous pensons que cette cyclisation traduit la direction de l'énolisation du carbonyle en 5 vers le carbone 10 dans la structure (XII) où les cycles B-C sont cis. On peut supposer que l'énolisation de ce même carbonyle intéresse le carbone 6 dans la structure (XI) où les cycles B-C sont trans.

L'ouverture du cycle pyranique (XIII) conduit à la dione (XIV) dont la configuration 9 β-H a été établie par les mesures de dichroïsme circulaire décrites dans une publication séparée (7).

Cette obtention nouvelle du dérivé pyranique (XIII *a*) ouvre l'accès aux stéroïdes de la série 19-nor 9β, 10α-H. Après saponification de l'ester benzoïque, l'alcool en 17 (XIII *b*) traité par l'acide chlorhydrique en dioxane conduit en effet à la 19-*nor* 9β, 10α-*testostérone* (XV), F 223°, $[\alpha]_D$ — 86° ($c = 1$ %, éthanol), dont la configuration 10α-H a été déterminée par l'étude du spectre de diffraction des rayons X (8).

Enfin, le blocage des fonctions carbonylées de l'isomère (XIV) sous la forme du dérivé pyranique (XIII *a*) est propice à l'obtention de dérivés fonctionnels du carbonyle 17. C'est ainsi qu'après oxydation de l'alcool (XIII *b*) (R = H) en cétone (XVI), on peut éthynyler commodément en 17. Le traitement en acide acétique-chlorhydrique fournit par le même processus de clivage et de recyclisation la 17-éthynyl 19-nor 9β, 10α-testostérone (XVII), F 192°,5, $[\alpha]_D$ — 152° ($c = 0,5$ %, méthanol).

Les résultats apportés dans la présente Note mettent l'accent sur la sécurité stéréochimique qu'apporte le travail de synthèse, avec l'appui constant des mesures physiques, lorsqu'il est entrepris d'emblée, ainsi que nous le pratiquons, sur des matières optiquement actives.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) L. VELLUZ, G. NOMINÉ, J. MATHIEU, E. TOROMANOFF, D. BERTIN, J. TESSIER et A. PIERDET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1084.

(2) L. VELLUZ, G. NOMINÉ, J. MATHIEU, E. TOROMANOFF, D. BERTIN, M. VIGNAU et J. TESSIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1510.

(3) L. VELLUZ, G. NOMINÉ et J. MATHIEU, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725.

(4) L. VELLUZ, G. NOMINÉ, R. BUCOURT, A. PIERDET et PH. DUFAY, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 127.

(5) J. IRIARTE et H. J. RINGOLD, *Tetrahedron*, 3, 1958, p. 28.

(6) La 2α-méthyl 19-nor-testostérone intermédiaire [F 173°, $[\alpha]_D + 90°$ ($c = 0,6$ %, méthanol)] présente des constantes en bon accord avec celles du produit de méthylation de la 19-nor-testostérone récemment décrit par C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5698.

(7) L. VELLUZ et M. LEGRAND, *Angew. Chem.*, 73, 1961 (sous presse).

(8) *Cf.* M. LEGRAND et J. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie et Classification. Notions préliminaires fondamentales. Concepts nouveaux apportés par l'embryogénie.* Note (*) de M. **René Souèges**.

L'Embryogénie est une science du développement qui prend une place primordiale dans l'histoire des êtres vivants; elle est en mesure de fournir des données fondamentales par l'établissement d'une classification phylogénétique. Écartant certaines notions morphologiques, elle en propose d'autres dont la définition repose sur les différenciations que comporte la construction de l'embryon.

A. Définitions. Rapports de l'embryogénie avec les sciences voisines. — Il n'est pas possible de donner une idée exacte du rôle que peut jouer l'embryogénie dans une classification sans rappeler, très succinctement, la place qu'elle occupe parmi les diverses disciplines qui embrassent nos connaissances sur le développement de l'embryon. On ne peut se dispenser d'apporter, en même temps, toutes précisions nécessaires sur la glossologie qui s'applique à un tel sujet.

L'embryogénie fait partie intégrante de la *Biologie*, qui se définit simplement la « science des êtres vivants » et dont le terme a été pour la première fois employé, vers 1801, en France, par Lamark et, presque en même temps, en Allemagne, par Treviranus. Plus tard, avec Huxley, Delage, Le Dantec, la Biologie, envisageant beaucoup plus l'histoire de l'espèce que celle de l'individu et ouvrant plus grande la porte aux spéculations, a, sous le nom de *Biologie générale*, recherché ce qu'il y a de commun à tous les êtres vivants, et traité de ces vastes sujets que sont la physiologie générale, la fécondation, la génétique, l'hybridation, l'hérédité, les problèmes de race, etc.

La Biologie, *primo sensu*, se présente sous deux aspects : 1° celui d'une science du développement, d'un mouvement, d'une cinématique de la vie, qui, appliquée à l'individu, prend le nom d'*ontogénie* et fait surtout appel aux homologies; 2° celui d'une science de la forme telle qu'elle est atteinte au terme du développement selon le modèle du moule spécifique, science purement statique qui s'appuie surtout sur les analogies et qui constitue la *morphologie*.

D'autre part, on distingue des classifications artificielles, appelées aussi *systèmes*, qui recherchent les déterminations rapides en se basant sur des caractères superficiels arbitrairement choisis, et des classifications naturelles, dites encore *méthodes*, qui se sont manifestées de deux manières : d'abord, elles se sont efforcées de reproduire l'image de la nature en faisant appel à des caractères empruntés à l'ensemble de l'organisation et en invoquant surtout des rapports de coordination et de subordination; puis, dans une deuxième manière, considérant non pas l'individu, mais l'espèce, elles s'appliquent aujourd'hui à découvrir l'ordre qui a présidé à

l'enchaînement des groupes dans le temps, à déterminer les affinités véritables d'après la descendance, c'est-à-dire d'après la phylogénie [1].

Or, les clés de la phylogénie, d'après la loi du parallélisme, nous sont livrées par l'ontogénie. Celle-ci, dans le domaine des Plantes supérieures, comprend trois étapes : *a.* une *Embryogénie*, allant de l'œuf à l'embryon; *b.* une *Blastogénie*, allant de l'embryon à la plantule, dite blastophyte; *c.* une *Téléogénie* conduisant du blastophyte à la plante adulte. On reconnaîtra aisément que c'est à l'embryogénie que la phylogénie doit primordialement avoir recours.

L'embryogénie à son tour, ou cinématique de l'embryon, comprend les divisions suivantes : *a.* une *Embryogenèse* (cherchant à déterminer l'origine des blastomères les uns aux dépens des autres); *b.* une *Embryotectonique* (envisageant la construction du corps, nombre et disposition des blastomères constitutifs); *c.* une *Embryogénergie* (fixant les destinées ou fonctions histogéniques des blastomères); *d.* une *Embryonomie* (établissant les formules des lois embryogéniques) [2]. Ces lois se dégagent des observations relatives aux trois premières de ces divisions; ce sont la loi des origines, celle des nombres et dispositions, et celle des destinées.

L'Embryologie en général embrasse toutes nos connaissances relatives à l'embryon et comprend, en outre de l'embryogénie, une *Morphologie* embryonnaire, externe (Embryographie) et interne une *Physiologie* embryonnaire, une *Embryologie spéciale* et *comparée*. Certains auteurs font entrer dans les cadres de l'embryologie générale, l'histoire des organes de la reproduction. Les zoologistes, de leur côté, font embryologie synonyme d'ontogénie.

B. Théories et Concepts nouveaux qu'apporte l'Embryogénie. — L'Embryogénie intervient dans les classifications phylogénétiques en écartant certaines notions générales et en en proposant de nouvelles; elle intervient surtout en faisant œuvre de synthèse, c'est-à-dire en faisant apparaître des liens de parenté entre des groupes ou espèces considérés comme plus ou moins éloignés les uns des autres; elle procède également à une très importante œuvre d'analyse en dissociant certaines grandes familles apparemment très homogènes.

1° Elle rejette les « Indicateurs morphologiques de la phylogénie » qui ont été à différentes reprises formulés depuis le début de ce siècle et dont la plupart ont été résumés par Swingle en 1934 [3]. Certains traduisent des vérités évidentes, mais s'appuient uniquement sur des caractères de la plante adulte n'offrant aucun rapport avec les processus embryogéniques.

2° Elle rejette également l'unité systématique de l' « Espèce morphologique », dont la définition très discutée repose sur le double critère de la ressemblance et de l'interfécondité, pour lui substituer l'« Espèce embryogénétique » fondée sur l'identité des lois embryogéniques à toutes les étapes du développement. Pratiquement, comme il est difficile aujourd'hui de dépasser la quatrième étape, on s'arrête au « Type embryonomique » défini

par les quatre grandes lois embryogéniques aux quatre premières générations cellulaires. Ce type devient ainsi le taxum de la classification phylogénétique véritable.

3° Elle propose un « *Système embryogénique* » avec périodes successives dans lesquelles sont délimités des cadres réservés à des familles de types embryonomiques étroitement apparentés à un même archétype. Ce système fait état de la concentration plus ou moins accentuée des potentialités constructives dans la région du pôle germinatif. Les périodes s'enchaînent et leur nombre est *largement ouvert sur l'infini*, de sorte que le système ne représente pas seulement ce qui s'est produit dans le passé mais prédétermine également ce qui pourra se passer ultérieurement.

4° Elle a découvert et énoncé le « *Principe de la correspondance des formes* », d'après lequel les formes embryonnaires d'une période reproduisent, avec leurs lois, celles de la période précédente; ce qui démontre que ce qu'on appelle l'évolution aurait procédé par bonds successifs, ne faisant que se répéter, à chaque bond, dans toutes ses principales manifestations.

5° Elle recommande une « *Analyse embryogénétique* », dans le cas de types mélangés comportant des formes variables qu'on ne peut définir par des lois, ni placer dans l'un des cadres de la classification, par exemple dans le cas de types irréguliers selon la première manière. L'analyse consistera, après avoir effectué un assez *grand nombre* d'observations, à comparer tous les individus composés du *même nombre* de blastomères et à les séparer d'abord d'après la *disposition* et finalement d'après les *origines* de ces blastomères. Quand les irrégularités dérivent de deux ou trois sortes de tétrades, il sera toujours aisé d'expliquer la construction des formes en partant de l'une ou l'autre de ces tétrades et de trouver, dans la classification, la place à laquelle celles-ci conduiront.

6° Elle confirme la *Thèse de Ph. Van Tieghem*, relative à la construction des Plantes vasculaires, selon laquelle ces plantes représentent une *formation axiale* comportant trois membres primaires, racine, tige et feuille (celle-ci différant des deux autres par sa symétrie bilatérale), et, du point de vue structural, trois régions internes fondamentales, épiderme, écorce et stèle, avec leurs propres initiales.

7° Elle met en lumière, en rendant caduques et vaines toutes les interminables discussions qui ont agité le sujet, cette différence fondamentale entre Monocotylédones et Dicotylédones, consistant dans l'origine du cotylédon, chez les premières, aux dépens de la partie terminale de l'axe proembryonnaire, des deux cotylédons, chez les deuxièmes, aux dépens de deux appendices latéraux de ce même axe [4]. Cette différence est conforme aux données de la paléontologie, d'après lesquelles les deux sous-classes, avec leurs formes proembryonnaires à symétrie axiale, se rattacheraient à une souche commune, celle des « formes transitionnelles des *Proangiospermes* ». Ce groupe encore entièrement hypothétique offrirait,

selon Léon Moret ([5]), la filiation suivante à partir des « Bennettitales, celles-ci (ou Hémiangiospermes) donnant au début du Secondaire, les Proangiospermes (formes transitionnelles réduites n'ayant pas, à cause de cela, laissé de vestiges possibles) desquelles serait sorti, au Crétacé inférieur, le groupe des Angiospermes ».

8° Elle a fait connaître la notion d'« *Epiphyse* », cellule ou tissu épiphysaire tout à fait comparables, au sommet du proembryon, à l'hypophyse qui se différencie à la base. Elle donne naissance aux initiales de l'écorce et à celles de l'épiderme ou point végétatif de la tige, à l'épicotyle et finalement à la tige épicotylée. Ce groupe épiphysaire tire origine soit d'une seule cellule épiphysaire privilégiée qui se différencie nettement au sommet du proembryon, soit de quatre cellules circumaxiales, homodynames, qui, par des processus de division semblables, prennent une part égale à la construction de l'épicotyle. Dans le premier cas, la cellule épiphysaire n'est autre que la cellule supérieure d'une tétrade en (C_2) *Papaver Rhœas* L. ou bien l'homologue d'un quadrant (*Geum urbanum* L.) ou encore homologue d'un octant supérieur (*Myosotis hispida* Schlecht.). Dans le deuxième cas, les quatre cellules sont des quadrants (*Senecio vulgaris* L.) ou bien des octants supérieurs (*Myosurus minimus* L.) Dans tous les cas, la séparation des initiales procède par des segmentations à directions variables, plus ou moins rapides, offrant ainsi des caractères différentiels dont l'embryogénie et la phylogénie tirent de grands profits ([6]). Dans le travail déjà ancien de H. Douliot ([7]) on peut voir comment l'organisation cellulaire au moment de la croissance terminale de la tige, continue celle de l'épicotyle embryonnaire.

9° Elle a attiré l'attention sur la notion de « *Tétrade* » proembryonnaire. Déjà, en 1919 ([8]) j'écrivais : « Il devient de plus en plus manifeste que le mode de formation et les destinées des quatre premières cellules du proembryon présentent, du point de vue de l'embryogénie des plantes supérieures, une importance considérable. Ces quatre cellules donnent naissance à des parties du corps en général bien délimitées, variables avec les groupes et, par conséquent, capables de fournir les indications les plus utiles à la détermination des affinités ». Et, dans ce même travail, relatif au *Capsella* je faisais remarquer que les premiers observateurs n'avaient pu, au sujet de cette plante, arriver à des résultats satisfaisants, n'ayant pas considéré au départ la formation du proembryon quadricellulaire. Il faut noter, d'autre part, que la définition de la vraie tétrade repose sur la loi des origines, ses quatre éléments résultant de la division des deux constituants du proembryon bicellulaire et qu'il peut se présenter de fausses tétrades, l'un de ces deux constituants restant indivis, tandis que l'autre produit, en deux temps, trois cellules disposées en ⊥ (soit T renversé) ou superposées.

On est arrivé à distinguer dans les vraies tétrades six catégories, A_1 et A_2, B_1 et B_2, C_1 et C_2; la paroi de segmentation dans la cellule apicale étant verticale en A, oblique en B, transversale en C et, en outre, dans

la cellule basale, la cloison pouvant être, soit plus ou moins voisine de la verticale dans les tétrades dites globuleuses en A_1, B_1 et C_1, soit nettement transversale dans les tétrades dites filamenteuses, en A_2 B_2 et C_2. Les tétrades produites directement par l'œuf seront dites *premières*; on appellera tétrades *secondes*, celles qu'engendre la cellule apicale, fille de l'œuf, *troisièmes* celles qui dérivent de la petite-fille, etc.

Sous ces différentes formes la tétrade joue un rôle fondamental dans la classification périodique; elle commande à la séparation des séries, des sous-séries et groupes embryogéniques; sous la forme en C, avec deux cellules supérieures superposées, elle préside à l'enchaînement des périodes successives.

10° L'Embryogénie encore a apporté toutes précisions sur les notions de « *quadrants* » et d'« *octants* ». Les quadrants résultent de la division en deux périodes de la cellule apicale du proembryon bicellulaire. Ils affectent quatre dispositions : ils peuvent être régulièrement rangés dans un plan horizontal autour de l'axe; ils peuvent se grouper en tétraèdre; constituer deux dyades placées l'une au-dessus de l'autre ou enfin offrir quatre éléments superposés, en file linéaire. Les octants sont engendrés par division des quadrants; ils présentent deux dispositions, l'une en deux étages de quatre éléments, l'autre en quatre étages de dyades. Quadrants et octants sont des blastomères primordiaux, qui, à la troisième et quatrième générations, fournissent les indications les plus précises sur l'origine des parties constitutives de l'embryon et de la plante. On doit leur reconnaître trois caractères essentiels : 1° Ils sont nettement *individualisés*, conservant jusqu'aux stades les plus avancés toujours les mêmes rapports et des limites assez bien marquées; 2° ils sont *homodynames* en ce sens que, aux étapes proembryonnaires, tous les blastomères homologues ou symétriquement placés par rapport à l'axe prennent une part égale à la construction des tissus; 3° ils sont *indépendants*, la division qui se produit dans l'un ne commandant pas nécessairement une division semblable dans le voisin; à cet égard, certains pouvant parfois présenter un très grand retard par rapport aux autres.

On sait que J. Hanstein, dans son célèbre Mémoire sur le développement de l'embryon chez les Monocotylédones et les Dicotylédones, n'a pas vu des quadrants véritables et a donné ce nom aux quatre octants antérieurs ou postérieurs répartis dans les deux hémisphères du corps embryonnaire proprement dit.

En application du « Principe de la correspondance des formes » on ne peut pas homologuer les quadrants et octants qu'on distingue chez les Ptéridophytes (chez le *Gymnogramme sulphurea* Desv. particulièrement que l'on peut prendre comme exemple à la suite de A. Vladesco), [9] aux quadrants et octants des Angiospermes.

A la deuxième génération, les quadrants, dans le cas des Ptéridophytes, dérivent de l'œuf et sont ainsi homologues des quatre éléments de la

tétrade globuleuse des Angiospermes, chez lesquelles les quadrants sont produits par la cellule apicale, fille de l'œuf. A la troisième génération, l'œuf sphérique des Ptéridophytes donne huit octants, en morula, constituant deux étages ou deux hémisphères séparés par la première paroi dite basale; les quatre octants supérieurs sont les homologues des quadrants des Angiospermes. A la quatrième génération, chez les Ptéridophytes, seize cellules ont été engendrées à partir de l'œuf, par cloisonnements orientés, soit parallèlement (ce qui apparaît le plus fréquent dans la partie épibasale), soit perpendiculairement à la paroi basale; les huit octants de l'hémisphère épibasal sont homologues des octants des Angiospermes et offrent une disposition comparable.

D'autres différences sont à signaler entre blastomères des deux classes de Plantes vasculaires : chez les Ptéridophytes, ils ne sont plus rigoureusement homodynames après la quatrième génération et leur divergence d'activité s'accroît avec la séparation des parties constitutives de la plantule (racine, pied, feuille, point végétatif de la tige). Leur *rôle*, à ce dernier point de vue, rappelle celui des blastomères des Angiospermes dont les destinées consistent parallèlement dans l'édification des parties (primordium de la coiffe, rudiments de la racine, de la tige hycotylée, de l'épicotyle et des cotylédons) de l'embryon proprement dit.

11° Les recherches embryogéniques, enfin, ont permis de conférer au terme de *Proembryon* une signification et une définition particulièrement exactes et précises, de portée générale, en appliquant ce terme aux jeunes formes embryonnaires conservant la symétrie axiale du zygote.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) Pour plus de détails, *voir* R. Souèges, *Embryogénie* et *Classification*, 9, 1938, Hermann, Paris.

(2) R. Souèges, *Bull. Soc. franç. Microscopie*, 2, 1933, p. 11.

(3) D. B. Swingle, *A text Book of Syst. Bot.*, 1934, Hill C°, New York.

(4) R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10e série, 13, 1931, p. 353-402; 11e série, 15, 1954, p. 1-20.

(5) L. Moret, *Manuel de Paléontologie végétale*, 1943, p. 150. Masson, Paris.

(6) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 81, 1934, p. 749.

(7) H. Douliot, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 7e série, 11, 1890, p. 283-350.

(8) R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 10e série, 1, 1919, p. 2.

(9) A. Vladesco, *Recherches sur l'embryon et Organog.* des *Fougères Leptosporangiées*, 1934, Paris.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

PROTOZOOLOGIE. — *Les Ciliés* Cyrtophorina *et leur diversification morphologique.* Note (*) de M. **Emmanuel Fauré-Fremiet.**

La diversification morphologique des Ciliés *Cyrtophorina* s'est orientée suivant deux directions différentes : les *Nassulidæ* conduisant aux *Hymenostomatida* riches de possibilités évolutives; les *Chlamydodontidæ* conduisant à un ensemble limité de formes hautement différenciées : *Dysteriidæ* et *Chonotrichida*.

Rhabdophorina *et* Cyrtophorina. — L'ordre des *Gymnostomatida* (*Gymnostomata* de Bütschli) groupe un grand nombre de formes dont le classement doit être fondé non seulement sur des caractères morphologiques, mais encore — et surtout peut-être — sur des caractères cytologiques. C'est en considérant la structure puis l'ultrastructure de l'appareil buccal que Fauré-Fremiet (12) et Corliss (3), (4), (5), (8), (9) ont été conduits à distinguer deux sous-ordres, respectivement nommés *Cyrtophorina* et *Rhabdophorina*.

Les *Cyrtophorina* sont caractérisés par une armature pharyngienne en forme de nasse (Reuse, pharyngeal baskett) plongeant dans le cytoplasme au-dessous de l'aire buccale; cet organite tubulaire est constitué par un ensemble régulièrement ordonné de baguettes protéiques, souvent dénommées trichites, et mieux définies par le terme némadesmes qui se réfère à leur ultrastructure (Fauré-Fremiet).

Les *Rhabdophorina* se caractérisent par la présence, au-dessous de la zone buccale, de trichocystes toxiques disposés en faisceaux irréguliers qui marquent le lieu d'ingestion sans constituer un organe défini.

Delage et Hérouard (10) ont opposé voici longtemps ces deux types de structure en écrivant (p. 434, note infrapaginale) : « Il ne faut pas confondre avec l'armature pharyngienne vraie, ou nasse, l'appareil de bâtonnets qu'on observe chez les genres *Enchelyodon*, *Pseudoprorodon*, *Spathidium*, *Trachelophyllum*, *Lacrymaria* et autres. Ces bâtonnets, malgré leur disposition assez régulière autour du pharynx, ne lui sont pas liés à titre d'appareil squelettique... et ne sont que des trichocystes d'attaque. Blochmann les désigne quelquefois sous le nom de trichites ».

Considérant l'ingénieuse classification de Schewiakoff (22) qui s'appuie sur la position de la bouche, on remarquera que les formes prostomiennes, à bouche apicale, probablement primitives, se retrouvent à l'origine de l'un et de l'autre des deux groupes; c'est ainsi que le genre *Pseudoprorodon* Blochmann tient chez les *Rhabdophorina* la même place que les genres *Prorodon* Ehrb. ou *Urotricha* Clap. et L., chez les *Cyrtophorina*. Il est probable que les deux sous-ordres ont évolué parallèlement et indépendamment, les *Rhabdophorina* comprenant surtout les formes pleurostomiennes de Schewiakoff, tandis que les *Cyrtophorina* réunissent toutes les formes hypostomiennes.

Certains Ciliés Gymnostomes paraissent cependant échapper à cette classification, en première approximation tout au moins. Un premier cas est celui d'espèces appartenant aux genres *Holophrya* Ehrb., *Bursellopsis* Corliss (pour *Bursella* Schmidt), *Cyclotrichium* Meunier et quelques autres voisins, lesquelles ne semblent posséder aucune sorte d'armature pharyngienne; un second cas est celui des genres *Trachelius* Schrank et *Dileptus* Dujardin, dont les armatures pharyngiennes sont des sortes de nasses de structure assez différente de celle des *Cyrtophorina* typiques. De nouvelles observations permettront sans doute de mieux définir la situation de ces Ciliés.

La famille des Prorodontidæ *n. nom.* — Cette famille nouvelle groupe les Gymnostomes prostomiens possédant une nasse typique, tels que *Prorodon* Ehrb., *Urotricha* Clap. et L.; et quelques autres formes dont la structure pharyngienne reste à définir et qui sont toutes ordinairement classées dans la famille des *Holophryidæ* Perty. Ciliés de forme ovoïde plus ou moins allongée, à symétrie approximativement axiale; l'aire buccale est une zone ectoplasmique glabre, circulaire ou ellipsoïde, finement plissée radiairement, occupant le pôle antérieur. Les cinéties méridiennes régulièrement espacées s'arrêtent antérieurement au bord de l'aire buccale, et portent souvent en ce point des cils plus longs et plus forts.

Les cinéties ne sont pas toutes bipolaires, quelques-unes d'entre elles se terminant sur une zone sécante. La cinétie marginale de la zone sécante antérieure est souvent doublée ou triplée et porte à ce niveau des soies de type supposé sensoriel. Le faisceau tubulaire des némadesmes constituant la nasse est situé immédiatement au-dessous de l'aire buccale et plonge dans la profondeur du corps en délimitant un canal pharyngien ordinairement rempli par un cytoplasme alvéolaire particulier.

L'appareil nucléaire comporte un macronucleus simple ou fragmenté de structure ordinaire [ou homéomère, Fauré-Fremiet ([17])] accompagné par un ou plusieurs micronuclei.

La famille des *Colepidæ* Ehrb. ne se distingue de la précédente que par la cuirasse calcifiée des *Coleps* Nitzsch et des *Tiarina* Bergh.

Diversification du type Cyrtophorina. — Les formes prostomiennes telles que les *Prorodon* étant considérées comme primitives, la première modification importante du type *Cyrtophorina* est le déplacement de la bouche qui, de polaire, devient latérale, sa présence définissant alors la face ventrale de l'individu; la structure hypostomienne est ainsi réalisée et le pôle apical primitif est indiqué par une suture préorale ou frontale, de part et d'autre de laquelle se terminent les cinéties méridiennes qui contournent l'aire buccale.

La translocation hypostomienne est un fait d'évolution qui ne se reproduit pas au cours de la morphogenèse de bipartition, contrairement à ce qu'on observe chez les Ciliés *Trichostomatida* au cours de la bipartition des *Plagiopyla*, des *Sonderia* et des *Colpodidæ*, dont la bouche reste polaire

malgré sa position apparemment latérale [Fauré-Fremiet ([12]), ([13]), ([14]), ([15]), Tuffrau ([24])]. En fait, l'aire buccale réellement déplacée devient en quelque sorte un organite autonome, qui n'est plus directement lié à la ciliature somatique; sa reconstitution en cours de bipartition sur le territoire de l'opisthe exige dès lors l'intervention d'un processus néoformateur [Fauré-Fremiet ([12]), ([13]), ([14])].

La translocation ventrale et l'autonomisation de l'appareil buccal étant réalisée, la diversification des *Cyrtophorina* a suivi deux voies différentes, qui ont peut-être été inaugurées indépendamment, à partir de formes prostomiennes différentes. Chez les *Nassulidæ* la ciliature reste régulièrement généralisée et le macronucleus est du type courant (homéomère); chez les *Chlamydodontidæ* la ciliature somatique se réduit à la face ventrale, tandis que le macronucleus acquiert le type hétéromère [Fauré-Fremiet ([17])].

La famille des Nassulidæ *Bütschli.* — L'appareil buccal, exactement décrit par Bütschli ([1]) et par Wetzel ([25]) chez le genre *Nassula*, comporte une ouverture orale donnant accès à une cavité surbaissée, l'atrium buccal [Corliss ([8])] dont le plancher correspond à l'aire buccale des formes prostomiennes. La nasse prend naissance au-dessous de son bord périphérique.

Quelques cinéties ventrales s'arrêtent au-dessous de l'ouverture orale, tandis que les cinéties voisines contournent cette ouverture avant de se terminer de part et d'autre de la suture préorale. Il n'y a généralement pas de différenciation ciliaire proprement buccale, mais une frange sub-orale transversale [*adoralen Wimperstreifen* de Stein ([23]), p. 112]; celle-ci est constituée par une série de pinceaux ciliaires développés sur chacune des cinéties méridiennes ventro-latérales gauches chez *Nassula* et *Cyclogramma* Perty, droites et gauches chez *Nassulopsis* [Fauré-Fremiet ([12]), ([18])].

La famille des *Nassulidæ* qui comprend encore les genres *Orthodon* Gruber et *Eucamptocerca* Da Cunha, compte de nombreuses espèces; l'ensemble reste très homogène et il ne semble pas que le type morphologique caractérisé par la frange ciliaire sub-orale se soit prêté à de nouvelles adaptations. Par contre, on voit apparaître chez des formes si proches des *Nassula* qu'on a pu les confondre, des ciliatures proprement buccales apportant des termes de passage vers les Ciliés *Hymenostomatida*.

La famille des Paranassulidæ *n. nom.* — Le genre *Paranassula* Kahl ([20]) se caractérise par la présence d'un atrium cilié précédant la nasse pharyngienne. Il existe au moins deux espèces (Fauré-Fremiet, en préparation) différant par l'organisation de leur ciliature buccale, laquelle se rattache, dans l'un et l'autre cas, au type Hyménostome. Le genre *Pseudomicrothorax*, autre forme intermédiaire entre les Gymnostomes cyrtophores et les Hyménostomes [Corliss ([6]), ([7])] pourrait rejoindre cette famille, qui correspondrait partiellement à celle des *Clathrostomatidæ* Kahl. [*voir* Corliss ([9])] et attesterait l'importance phylogénétique des *Nassulidæ*.

La famille des Chlamydodontidæ *Claus.* — La ciliature somatique se réduit et se localise presque totalement sur la face ventrale chez les diffé-

rentes formes constituant cette famille. Le macronucleus est toujours hétéromère [Fauré-Fremiet ([17])] et généralement du type concentrique. La face ventrale du corps est ordinairement aplatie; les cinéties somatiques qui longent l'aire buccale du côté droit la débordent et la contournent antérieurement, puis leurs extrémités antérieures rejoignent celles des cinéties gauches, plus courtes, de part et d'autre d'une suture prébuccale ou frontale inclinée sur la gauche. Il existe une ciliature proprement buccale, reconstituée à chaque bipartition (au moins chez l'opisthe) à partir de cinéties somatiques; elle comporte deux courtes cinéties circumorales et une préorale, oblique, insinuée dans la suture frontale [Chatton, Lwoff et Monod ([2]), *voir* Fauré-Fremiet ([12])]. La structure de la nasse est compliquée par la présence, immédiatement au-dessous de l'aire buccale, d'un cercle de dents articulées sur les némadesmes. De plus, les plissements ectoplasmiques buccaux s'invaginent à l'intérieur de la nasse en un tube ou canal pharyngien portant de larges et nombreux feuillets longitudinaux.

Chez les espèces du genre *Chilodonella* Strand la ciliature ventrale peut se réduire à deux champs latéraux étroits; une gouttière marginale semi-rigide arme la périphérie des *Chlamydodon* Ehrb.; la face ventrale se creuse en gouttière tandis que la surface frontale se reverse au dehors chez les planktoniques *Phascolodon* Stein.

La famille des Dysteriidæ *Clap et Lach.* — Étroitement liés aux formes précédentes, les Ciliés de cette famille montrent une différenciation beaucoup plus accentuée. Leur ciliature est fortement réduite sur une face ventrale plus ou moins étroitement resserrée entre les deux bords des côtés droit et gauche, largement développés, souvent aplatis et maintenus rigides par une cuticule polysaccharidique partagée en deux hémisomes. Le macronucleus est hétéromère, du type juxtaposé.

L'appareil bucco-pharyngien est souvent comparable à celui des *Chlamydodon;* cependant chez les espèces du genre *Dysteria* Huxley les dents coronales font place à deux puissantes maxilles articulées sur deux larges stylets rigides représentant la nasse, et entre lesquels s'insinue le canal pharyngien à paroi feuilletée. Mais ce groupe est surtout caractérisé par un nouvel organite ventro-postérieur, le stylet ou mieux *podite* [Fauré-Fremiet, Rouiller et Gauchery ([16])], lieu d'une sécrétion adhésive. Chez les espèces des genres *Hartmannula* Poche et *Trochilioides* Kahl cette sécrétion se solidifie en un filament élastique.

La complexité structurale des *Dysteriidæ* se prête à la réalisation de formes génériques et spécifiques très variées. Elle conduit à l'organisation si curieusement différenciée des Ciliés *Chonotrichida* dont le péristome est une face ventrale de *Chlamydodontidæ*, tandis que le pédoncule fixateur est directement comparable au filament sécrété par le podite des *Dysteriidæ* [Fauré-Fremiet et Guilcher ([11]), Fauré-Fremiet ([12]), Fauré-Fremiet, Rouiller et Gauchery ([16]), Guilcher ([19])].

(*) Séance du 12 juin 1961.

([1]) O. Bütschli, *Protozoa*, in *Bronn's Klassen u. Ordnungen des Thier Reichs*, 1887-1889.
([2]) E. Chatton, A. et M. Lwoff et J. Monod, *Bull. Soc. Zool.*, 56, 1931, p. 367-374.
([3]) J. O. Corliss, *Systematic Zool.*, 5, p. 69-91 et 121-140.
([4]) J. O. Corliss, *Archiv Protistenk.*, 102, 1957, p. 113-146.
([5]) J. O. Corliss, *Bull. Zool. Nomencl.*, 15, 1958, p. 520-522.
([6]) J. O. Corliss, *Acta Biol. Acad. Sc. Hung.*, 8, 1958, p. 367-388.
([7]) J. O. Corliss, *J. Protozool.*, 5, 1958, p. 184-193.
([8]) J. O. Corliss, *J. Protozool.*, 6, 1959, p. 265-284.
([9]) J. O. Corliss, *The Ciliated Protozoa, characterization, classification and guide to the literature*, 1961, 310 pages. Pergamon Press.
([10]) Y. Delage et Ed. Hérouard, *La cellule et les Protozoaires. Traité de Zoologie concrète*, 1, 1896, 584 pages, Paris.
([11]) E. Fauré-Fremiet et Y. Guilcher, *Bull. Soc. Zool.*, 72, 1947, p. 107-112.
([12]) E. Fauré-Fremiet, *Bull. Soc. Zool.*, 75, 1950, p. 109-122.
([13]) E. Fauré-Fremiet, *Arch. d'Anat. microsc.*, 39, 1950, p. 1-14.
([14]) E. Fauré-Fremiet, *Anais Acad. Brasileira de Sciencias*, 22, 1950, p. 257-261.
([15]) E. Fauré-Fremiet et M. Tuffrau, *Hydrobiologia*, 7, 1955, p. 210-218.
([16]) E. Fauré-Fremiet, C. Rouiller et M. Gauchery, *J. Protozool.*, 3, 1956, p. 188-193.
([17]) E. Fauré-Fremiet, *J. Protozool.*, 4, 1957, p. 7-17.
([18]) E. Fauré-Fremiet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1429.
([19]) Y. Guilcher, *Ann. Sc. nat. Zool.*, 11e série, 10, 1951, p. 33-142.
([20]) A. Kahl, *Wimpertiere oder Ciliata (Infusoria)*. *Dahl*, Tierwelt Deutschlands, 1935, 886 pages.
([21]) C. Rouiller, E. Fauré-Fremiet et M. Gauchery, *Proc. Stockholm Conf. Electron Microscopy*, 1956, p. 216-218.
([22]) W. Schewiakoff, *Mem. Acad. Imp. Sc.*, Saint-Pétersbourg, 8e série, 4, 1896, 391 pages.
([23]) F. Stein, *Der Organismus der Infusionsthiere*, I, 1859, W. Engelmann, Leipzig.
([24]) M. Tuffrau, *Bull. Biol. France-Belgique*, 86, 1952, p. 309-320.
([25]) A. Wetzel, *Arch. f. Protistenk.*, 51, 1925, p. 209-304.

(Collège de France, Laboratoire d'Embryologie et Centre de Recherches hydrobiologiques du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette.)

CYTOLOGIE. — *La reproduction par induction du blépharoplaste et du flagelle de* Trypanosoma equiperdum (*Flagellé protomonadine*). Note (*) de M. **Pierre-P. Grassé**.

Le blépharoplaste ne se reproduit pas, comme on le croyait, par bipartition. Lors de la reproduction du Trypanosome à son voisinage immédiat apparaît son semblable qui semble naître sous quelque action inductrice émanant du blépharoplaste préexistant. Le blépharoplaste néoformé se prolonge par son extrémité antérieure en un flagelle, dans lequel se différencient deux fibres axiales accouplées.

Connaître le mode de reproduction des constituants cellulaires est au premier rang des préoccupations des biologistes. Mais le problème est difficile à résoudre et ne peut l'être qu'à l'aide de la microscopie électronique.

Les idées classiques sur la reproduction des constituants cellulaires par bipartition ne valent que pour un nombre restreint de cas. Nous avons établi, dès 1935 ([1]), que l'appareil de Golgi des Flagellés Trichomonadines se reproduit par néoformation tout auprès de l'appareil préexistant; nous avons confirmé avec plus de détails ce processus en nous aidant du microscope électronique (Grassé, 1957) ([2]).

Depuis, nos recherches ont porté sur la reproduction du blépharoplaste. Le microscope électronique a montré l'identité de structure des flagelles et des cils, qu'ils appartiennent à des organismes unicellulaires ou pluricellulaires. La partie basilaire des uns et des autres (voir *infra*) qu'on a appelé grain basal, blépharoplaste, centriole, centroblépharoplaste ou cinétosome, a la même structure que le centrosome isolé dans la cellule. Ainsi se trouve vérifiée l'hypothèse émise par Henneguy (1897) ([3]), puis par Lenhossek (1898) ([4]), d'après laquelle ces formations s'homologuent à un même organite, le centriole.

Mais le problème de la reproduction du blépharoplaste ou du centrosome resté posé, et en même temps celui de sa permanence par filiation directe ([4]).

Selon Henneguy et Lenhossek, les grains basaux ou blépharoplastes proviennent toujours d'un centriole préexistant. Cette opinion apparaissait comme étant très vraisemblable et s'appuyait sur des observations faites dans les meilleures conditions possibles. Tout blépharoplaste, affirmait-on, se reproduit par bipartition; les blépharoplastes-fils, selon les espèces ou les catégories cellulaires, engendrent ou non des flagelles. Les blépharoplastes seraient donc des organites doués d'un pouvoir d'autosynthèse et partant de continuité génétique.

L'objet à observer est minuscule et unique; il convient de s'adresser à des cellules assez petites pour que les chances de le trouver dans les coupes soient assez élevées et dont la division s'obtient en grande quantité et à volonté. De telles conditions sont rarement réunies dans des cellules de Métazoaires. Pour cette raison, nous avons eu recours à un

Flagellé protomonadine, le *Trypanosoma equiperdum*, qui cause au Cheval une grave maladie, la dourine (souche fournie par le Professeur Verge de l'École Nationale Vétérinaire d'Alfort). Les Flagellés sont conservés par passages successifs dans le Cobaye; inoculés par voie péritonéale à la Souris blanche, ils se multiplient intensément dans le sang. Les prélèvements sont effectués 96 à 110 h après l'inoculation.

Le sang est directement fixé dans une solution d'acide osmique à 1 ou 2 %, tamponnée à pH 7-7,2. Nous avons utilisé aussi des fixateurs osmiques additionnés de bichromate de potasse, d'acide chromique ou de bichlorure de mercure. Les fixations les moins mauvaises sont obtenues par les mélanges d'acide osmique, de bichromate de potasse (fixateur O. B.), et de bichlorure de mercure (O. S. B.) Les gouttes de sang contenant les Trypanosomes sont incluses dans le méthacrylate ou de préférence dans l'araldite.

Le flagelle et le blépharoplaste du *Trypanosoma equiperdum* possèdent la structure décrite pour les mêmes organites dans d'autres Flagellés et dans les cellules flagellées des Métazoaires. Le blépharoplaste est un cylindre à contenu clair, ayant à sa périphérie neuf paires de fibres longitudinales accolées l'une à l'autre. Les paires sont séparées les unes des autres par des intervalles égaux. Leur section transversale révèle qu'elles ont un contenu clair et une paroi sombre (opaque aux électrons). Ces fibres se continuent d'une seule venue dans le flagelle qui possède une 10e paire de fibres, à position axiale, laquelle ne pénètre jamais dans la partie basilaire ou blépharoplaste. D'une façon quasi constante, on trouve immédiatement sous le point de départ de la paire axiale un corpuscule lenticulaire opaque aux électrons déjà vu dans les cils et les flagelles (*grain axial*) (*pl.* I, *fig.* 1 et 2).

Sur certaines coupes transversales du flagelle et du blépharoplaste, nous avons observé des fibrilles très ténues à section punctiforme, à raison d'une par paire de fibres; cette fibrille située en face de la ligne d'accolement des fibres est parallèle à celles-ci ([13]). On a l'impression que la fibrille est unie aux fibres par une lamelle de cytoplasme. Il est possible

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'un *Trypanosoma equiperdum* montrant la base flagellaire, logée dans la cupule flagellaire où s'observent deux globules hétérogènes et la formation d'une vacuole d'ultramicrophagie. En arrière du blépharoplaste, le cinétoplaste; en haut, le noyau, coupé transversalement, sur sa droite et en arrière de lui, des lames d'ergastoplasme. Au contact du noyau, à gauche et en bas, une mitochondrie (G × 35 000).

Fig. 2. — Extrémité postérieure d'un Trypanosome avec cinétoplaste, remarquer le grain axial juste au-dessous de la paire axiale de fibres flagellaires (G × 52 000).

Fig. 3. — Coupe transversale d'une cupule flagellaire passant au niveau du blépharoplaste et montrant la production d'un globule par la gaine périflagellaire et un globule libre en forme d'haltère (division ?) (G × 37 200).

Planche II.

Fig. 4. — Apparition du nouveau blépharoplaste sous la cupule flagellaire sur la droite du blépharoplaste préexistant (G × 41 250).

Fig. 5. — Le nouveau blépharoplaste pousse devant lui la cuticule de la cupule périflagellaire (G × 40 000).

Fig. 6. — Autre stade de la poussée du nouveau blépharoplaste (G × 26 750).

Fig. 7. — Coupe transversale d'une cupule flagellaire montrant à gauche la section du flagelle, à droite celle du nouveau blépharoplaste (G × 52 500).

PLANCHE I.

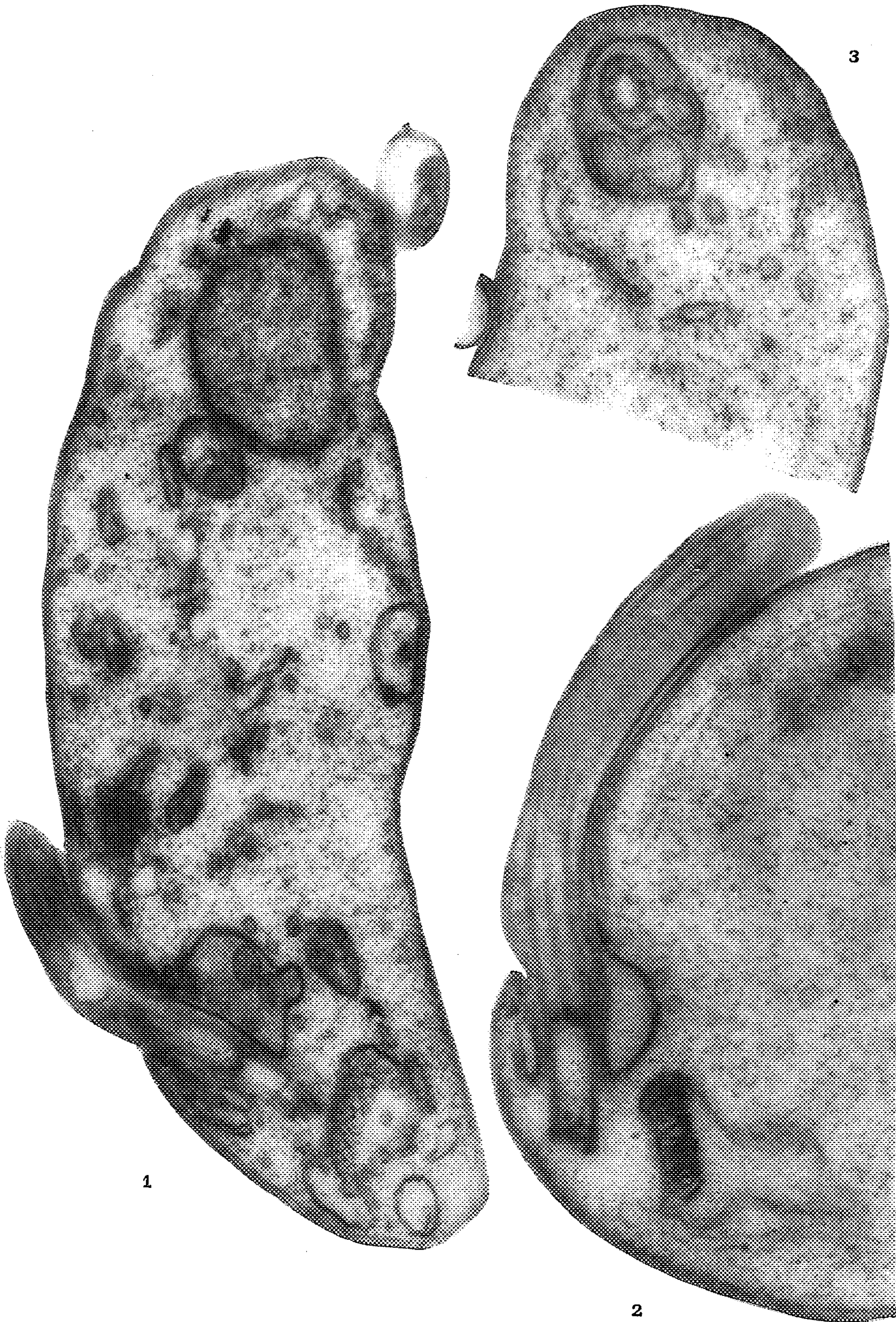


PLANCHE II.

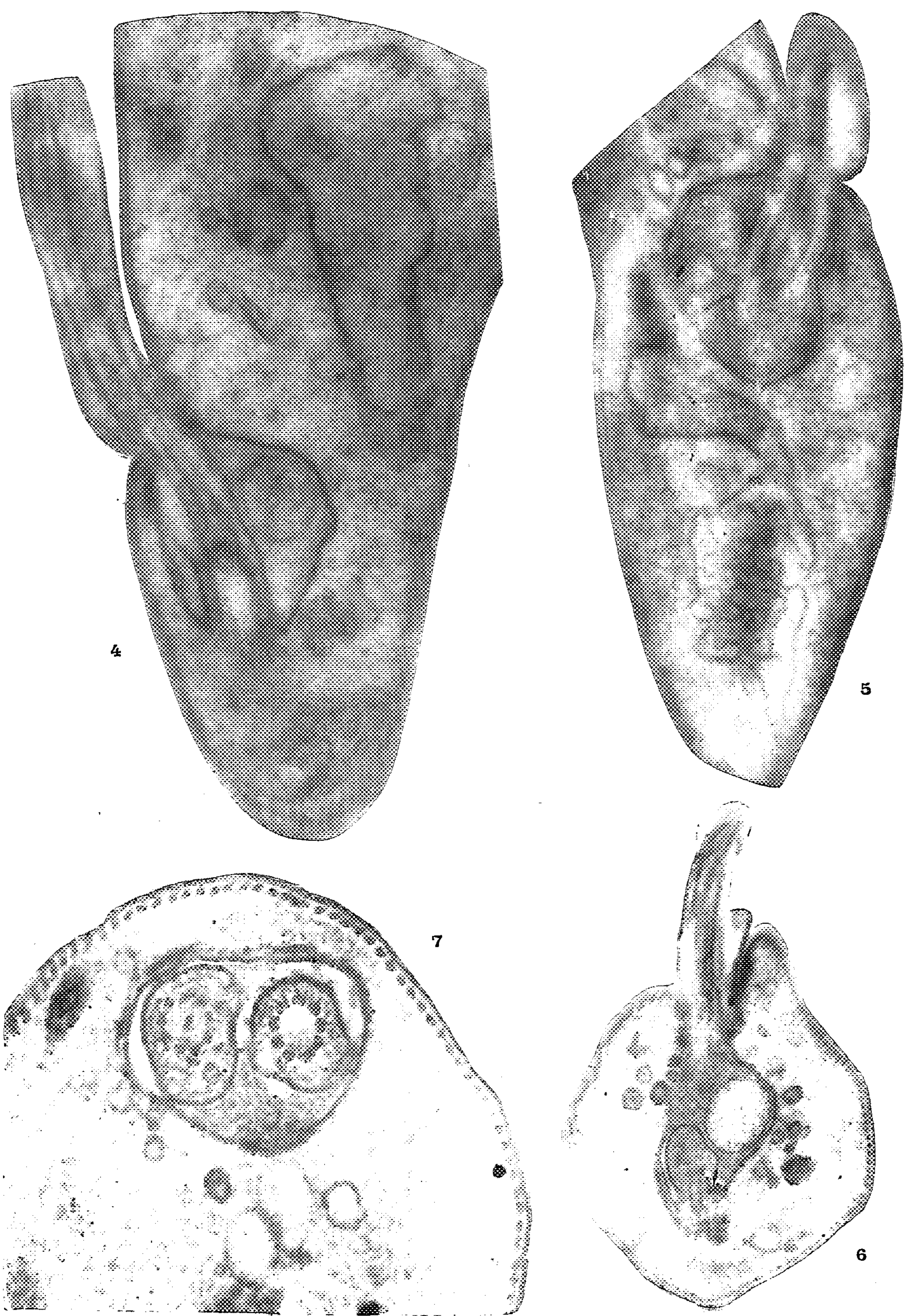
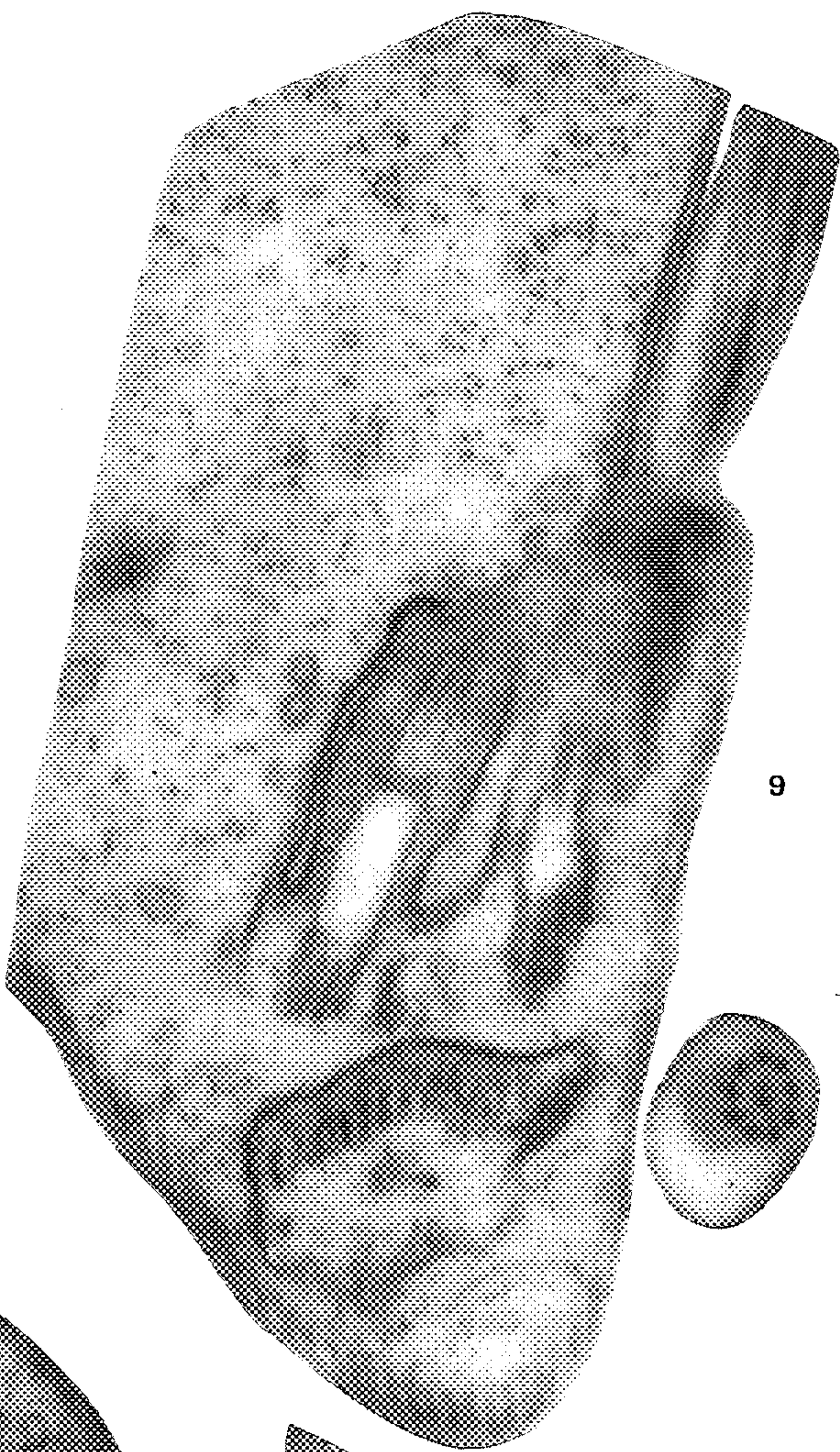


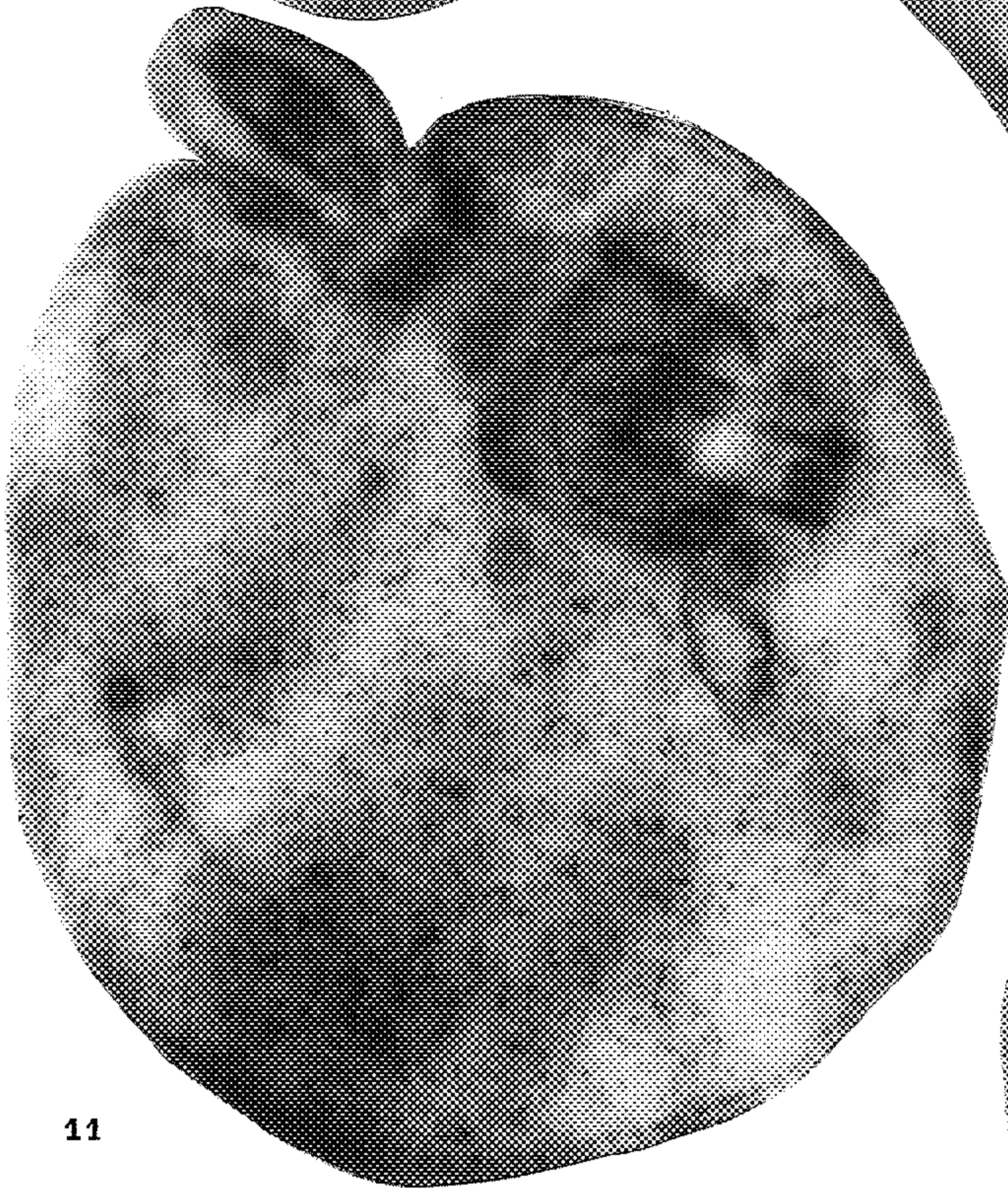
PLANCHE III.



8



9



11



10

PLANCHE IV.

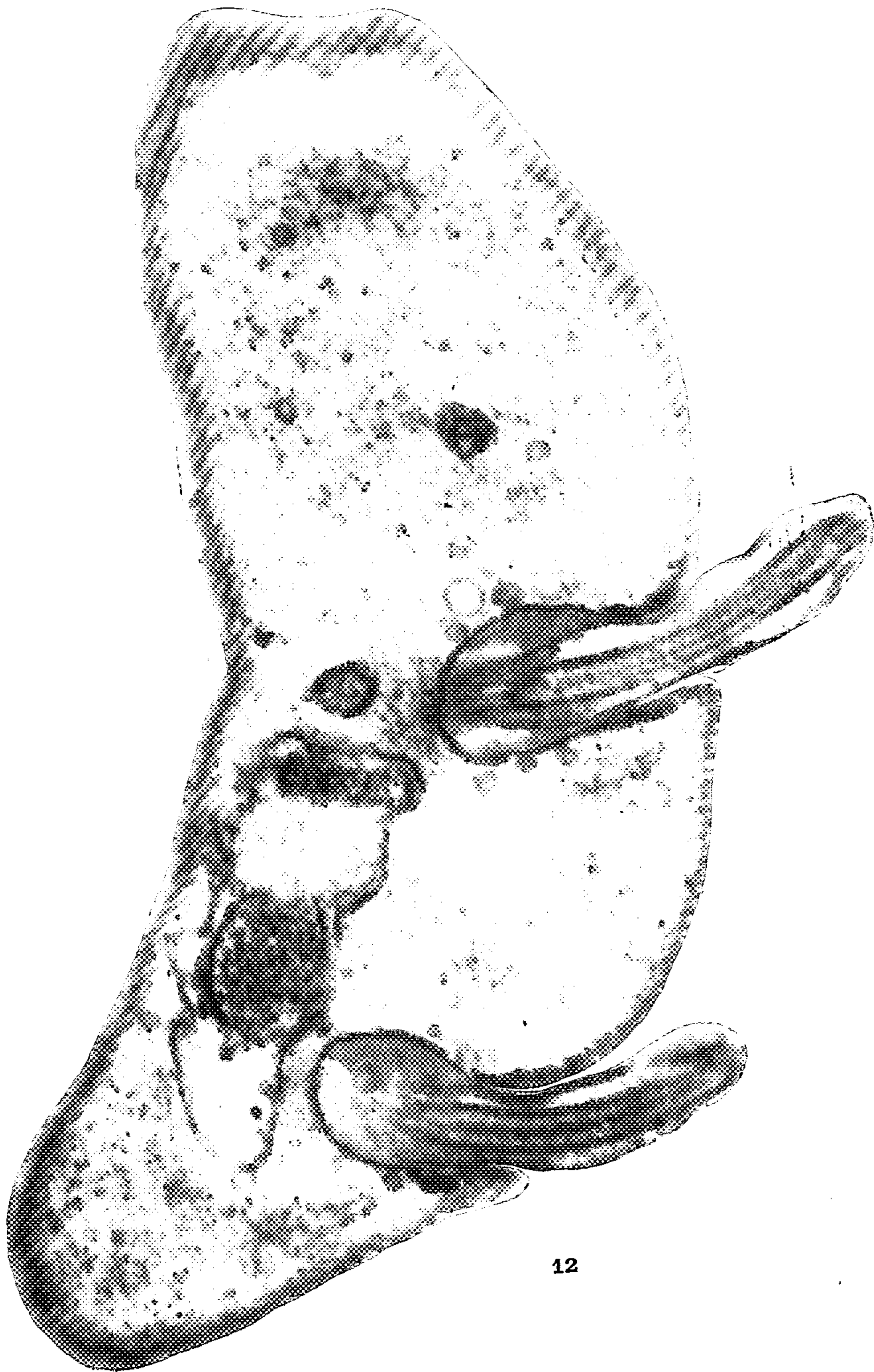


PLANCHE III.

Fig. 8. — Coupe oblique montrant le début de la poussée du nouveau flagelle (G × 41 160).
Fig. 9. — Poussée du flagelle plus avancée (G × 62 500).
Fig. 10. — Les deux nouveaux flagelles s'écartent l'un de l'autre; la cupule flagellaire n'est pas encore divisée (G × 30 000).
Fig. 11. — Les deux flagelles s'éloignent de plus en plus, la cupule est divisée (G × 42 000).

PLANCHE IV.

Fig. 12. — Coupe oblique de la région postérieure du corps passant par les deux cupules flagellaires reconstituées. Le cinétoplaste est en cours de division (G × 38 250).

que les coupes punctiformes des fibrilles doublant extérieurement les fibres correspondent aux ceintures de petites massues décrites autour des centrioles (centrosomes) par Bessis et ses collaborateurs [1958 (7), 1960 (8)].

Dans le flagelle, on voit parfois des tractii de cytoplasme qui joignent chaque paire de fibres périphériques à la paire axiale. En coupe transversale, cette structure donne l'image d'une roue avec rayons et moyeu.

Le flagelle sort du Trypanosome très en arrière du noyau, non loin de l'extrémité postérieure. A son point d'émergence, la cuticule, que double une assise de fibres parallèles décrivant une hélice autour du corps du Protozoaire, s'invagine, formant une dépression élargie en cupule, du fond de laquelle s'élève le flagelle. La moitié distale du blépharoplaste est engagée dans la gaine cuticulaire qui enveloppe le flagelle; la moitié proximale reste dans le cytoplasme. La cuticule du flagelle se continue avec celle de la cupule basilaire, elle-même passant directement à la cuticule de revêtement du Trypanosome (*pl.* I, *fig.* 1 et 2). Sous la cuticule du flagelle, les fibres sont généralement invisibles; toutefois, nous les avons observées sur de courts segments dans la région basilaire. Le bord de l'orifice cupulaire s'applique à peu près exactement contre le flagelle; de la sorte, un espace virtuellement clos, mais pouvant communiquer avec l'extérieur selon la contraction ou le relâchement des parties s'étend entre le flagelle et la paroi de la cupule. Il est plein de plasma sanguin, ce qui explique qu'il retienne certains colorants histologiques et contribue à donner, sous le microscope à lumière, l'image d'un grain à la base du flagelle.

Dans cet espace périflagellaire, on observe des corps volumineux à membrane osmiophile et à contenu souvent hétérogène dont nous avons observé le mode de formation. La pellicule de la base du flagelle fait une hernie dans la cavité, hernie qui, en se pinçant au niveau de sa ligne d'insertion, s'isole et tombe dans la cavité cupulaire (*pl.* I, *fig.* 3).

La paroi de la cupule jouit de la même propriété et, nous a-t-il semblé, à degré plus élevé. Elle se soulève vers l'extérieur et envoie dans le cytoplasme environnant des boursoufflures pleines de liquide (c'est-à-dire de plasma sanguin) qui se libèrent et deviennent de petites vacuoles. Cette émission, souvent visible sur nos photographies, a toute l'apparence d'une absorption par pinocytose (*pl.* I, *fig.* 1). Les vacuoles de cette nature se reconnaissent à leur surface côtelée (fibres sous-cuticulaires); elles sont

fréquentes autour de la cupule flagellaire et se lysent progressivement dans le cytoplasme. Il est possible que chez les Trypanosomes, cette pinocytose tienne un rôle nutritif important; nous qualifierons d'*ultramicrophagie* ce mode d'alimentation. Nous ne l'avons pas observé au niveau de la cuticule de revêtement.

La reproduction du *Trypanosoma equiperdum* s'annonce toujours par la poussée du nouveau flagelle. Le stade le plus jeune que nous ayons observé montre un court centrosome à neuf paires de fibres périphériques, situé dans le cytoplasme (*fig.* 4, *pl.* II); il se tient tout près du fond de la cupule, *totalement indépendant* du blépharoplaste flagellaire et à une distance égale à environ 500 à 1500 Å. Il n'est pas orienté parallèlement au blépharoplaste existant et par conséquent ne lui est pas symétrique. Puis, ce court centrosome vient appliquer une de ses extrémités contre le fond de la cupule flagellaire (*fig.* 5, *pl.* II), pousse devant lui la cuticule dont il s'entoure et s'enfonce dans la cavité de ladite cupule comme un doigt qui refoule la paroi d'un ballon de baudruche (*fig.* 6, *pl.* II). Le blépharoplaste ne cesse de s'accroître en longueur et sa cavité apparaît alors comme un espace clair sinon vide. Lorsqu'il a atteint une longueur égale à celle de l'ancien blépharoplaste, la paire de filaments axiaux fait son apparition. Dans la cupule flagellaire, on voit alors le nouveau flagelle pousser à côté de l'ancien; il ne saille pas encore au dehors. (*pl.* II. *fig.* 7 et *pl.* III, *fig.* 8 et 9).

L'éloignement des deux flagelles s'accompagne à un certain moment de la coupure de la cupule flagellaire par étirement. Les deux cupules filles se referment sur elles-mêmes reproduisant l'état antérieur (*fig.* 10, 11, *pl.* III et 12, *pl.* IV).

Pendant que se déroulent les événements ci-dessus décrits, *l'ancien blépharoplaste et son flagelle ne subissent aucun changement perceptible.* Absolument rien ne permet de supposer qu'ils se divisent. Pour sauver la conception ancienne de la bipartition, on pourrait imaginer que le blépharoplaste se coupe transversalement à une très faible distance de son extrémité proximale, donnant une « rondelle » qui se libérerait et serait à l'origine du nouveau blépharoplaste. Aucune observation n'autorise d'accorder le moindre crédit à cette supposition [14].

Nos observations de la genèse du nouveau blépharoplaste portent sur une cinquantaine de photographies (plus de 5 600 clichés pris pour arriver à avoir la série des stades), elles imposent l'idée que le blépharoplaste se forme *de novo* au sein du cytoplasme, sans être en continuité substantielle avec l'ancien, mais se tenant à son voisinage immédiat. Tout se passe comme si le blépharoplaste préexistant induisait, à quelque distance de lui, la formation de son semblable qui, à son tour, engendre le nouveau flagelle.

A la réflexion, ce processus n'a rien de surprenant. Étudiant la division des *Trichomonas* (1926) [10] et de Flagellés symbiotes de Termites (1933) [11],

j'ai montré que l'axostyle disparaît et qu'il s'en forme un nouveau dans chaque individu fils, à partir du groupe des blépharoplastes. La microscopie électronique m'a appris qu'il n'y a *pas de continuité substantielle* entre les blépharoplastes et l'axostyle, pas plus d'ailleurs qu'avec le filament parabasal et la côte. Ces deux derniers organites se forment à la manière de l'axostyle, bien qu'ayant une structure très différente.

Ces observations bouleversent les idées classiques sur la reproduction des constituants cytoplasmiques doués de « continuité génétique »; pour s'en convaincre il n'est que de lire le rapport écrit sur ce sujet en 1948 par Lwoff ([12]).

Il se dégage de ces faits que les blépharoplastes, que nous ne savons pas morphologiquement distinguer d'un centrosome, se comportent au sein de la cellule, comme des organisateurs capables de provoquer l'assemblage de certaines molécules et de les ordonner d'une manière rigoureusement définie. Par quel mécanisme l'opération se fait-elle ? Nous n'en avons pas la moindre idée.

Nos observations sur la reproduction de l'appareil de Golgi, du blépharoplaste et de divers « dérivés centrosomiens », révèlent que ces organites ne procèdent pas de la division d'un organite préexistant, mais se forment *de novo* à condition d'être dans le champ d'action (d'induction) de celui-ci.

Ajoutons que la reproduction de tous les organites ne s'effectue pas de la sorte. Ainsi, le cinétoplaste (kinetonucleus) se divise par une bipartition dont il ne nous a pas été difficile de suivre les étapes successives et que nous décrirons dans un travail d'ensemble sur la division des Trypanosomes.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) P.-P. Grassé et A. Faure, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1493.

(2) P.-P. Grassé, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1278.

(3) L. Henneguy, *Archives d'anatomie microsc.*, 1, 1898.

(4) M. von Lenhossek, *Verhandlung. der anat. Gesellschaft*, 12, 1898.

(5) I. R. Gibbons et A. V. Grimstone, *J. Biophys. Bioch. Cyto.*, 7, 1960, p. 697-716.

(6) J. André, *J. of Ultramic. Research*, 5, 1961, p. 85-108.

(7) M. Bessis, *Ultra-structure de la cellule*, Monographies Sandoz, 1960.

(8) M. Bessis, J. Breton-Gorius et J.-P. Thiéry, *Rev. hématol.*, 13, 1958.

(9) L. E. Roth, 4e *Congrès intern. Microsc. électr.*, Berlin, 1958; II, 1960, p. 241-244.

(10) P.-P. Grassé, *Archives Zool. exp. et géné.*, 65, 1926, p. 345-602.

(11) O. Duboscq et P.-P. Grassé, *Arch. Zool. exp. et géné.*, 73, 1933, p. 381-621.

(12) A. Lwoff, *Les organites doués de continuité génétique* in *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, VIII, Paris, 1948, p. 7-23.

(13) D'autres fibrilles peuvent s'ajouter à celles que nous signalons ici. *Voir* notamment Gibbons et Grimstone (1960) (5) et André (1961) (6).

(14) Nous n'avons trouvé aucune donnée, dans la copieuse bibliographie concernant l'ultrastructure du flagelle, du cil et du centrosome, relative à la reproduction de ces organites. Toutefois, Roth (1960) (9) chez le Cilié *Stylonychia* a observé quelques faisceaux de fibrilles disposées en demi-cercle qui, d'après lui, pourraient être des blépharoplastes en formation « away from existing cilia ». On ne saurait affirmer que ces faisceaux fibrillaires soient réellement des cils en formation (quant à nous, nous sommes tout disposé à le croire), mais l'idée émise par Roth est vérifiée par nos observations.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*
et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie du C. N. R. S.*,
105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Isolement des hormones hypophysaires : Obtention de l'hormone folliculo-stimulante de mouton à l'état hautement purifié.* Note (*) de MM. **Marian Jutisz**, **Claude Hermier**, Mme **Andrée Colonge** et M. **Robert Courrier** (**).

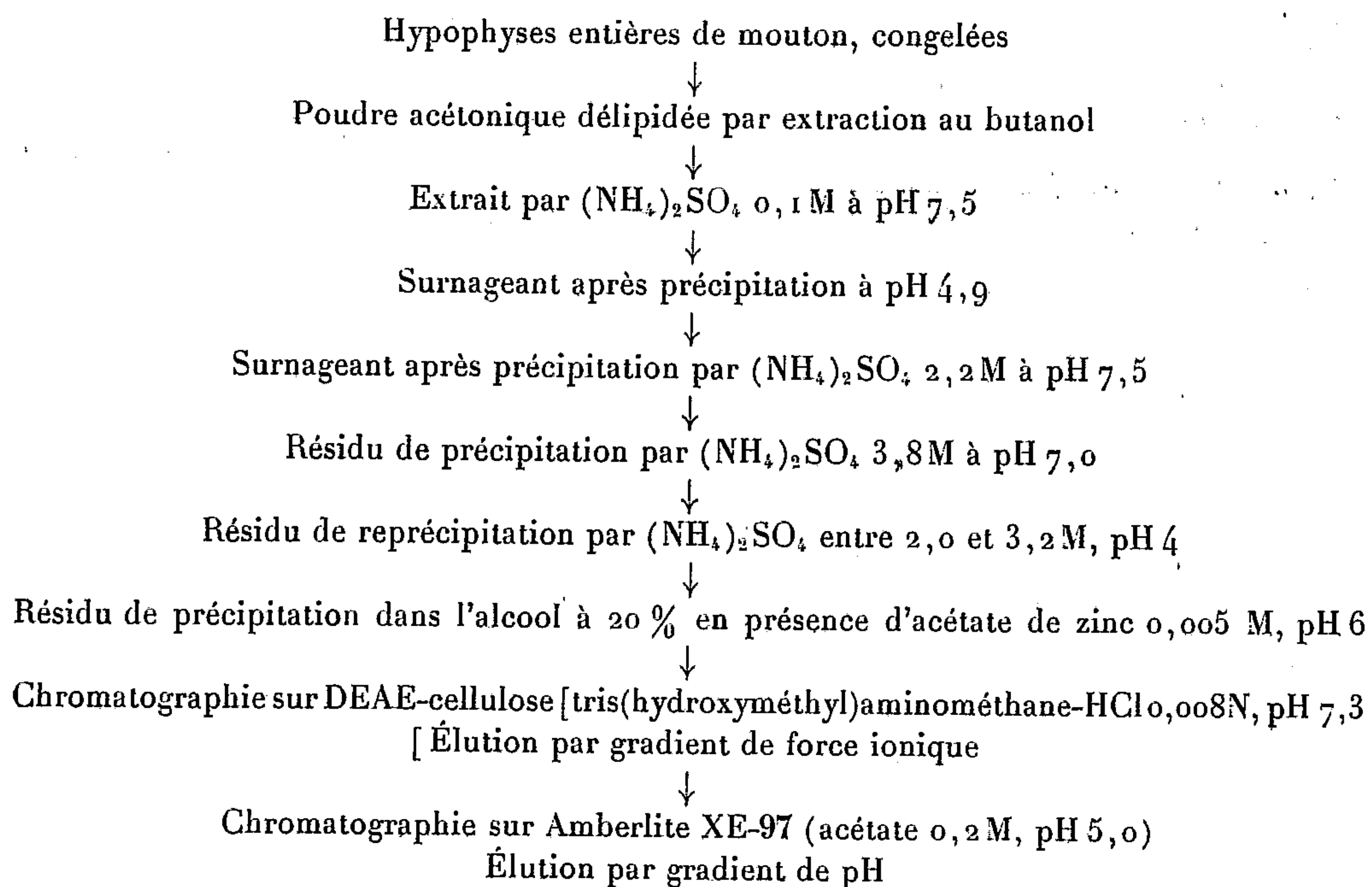
L'introduction dans le procédé précédemment décrit ([1]) de la chromatographie sur DEAE-cellulose nous a permis de parfaire la purification de la FSH de mouton et d'obtenir une préparation 6 à 7 fois plus active. L'activité FSH de ce produit a été comparée à celle de la NIH-FSH-S_1 (National Institute of Health) et son action chez le rat mâle impubère hypophysectomisé a été étudiée.

Dans une publication précédente ([1]) nous avons décrit un procédé de purification partielle de l'hormone folliculo-stimulante (FSH) de mouton. Cette purification fut réalisée par précipitation au sulfate d'ammonium, à l'alcool en présence d'acétate de zinc, et par chromatographie sur Amberlite IRC-50 (*voir* tableau I). La préparation résultant de l'association de ces différentes méthodes possédait une activité spécifique, déterminée par la méthode de Steelman et Pohley ([2]), comparable à celle de la NIH-FSH-S_1 fournie par le « National Institute of Health » à Bethesda (Maryland, U. S. A.).

Poursuivant la purification de cette hormone, nous avons introduit dans notre procédé initial une modification qui nous a permis d'obtenir un produit 6 à 7 fois plus actif que la préparation précédente.

TABLEAU I.

Résumé des opérations conduisant à l'obtention de la FSH.
(Toutes les opérations sont effectuées à une température de 0 à 4°C.)



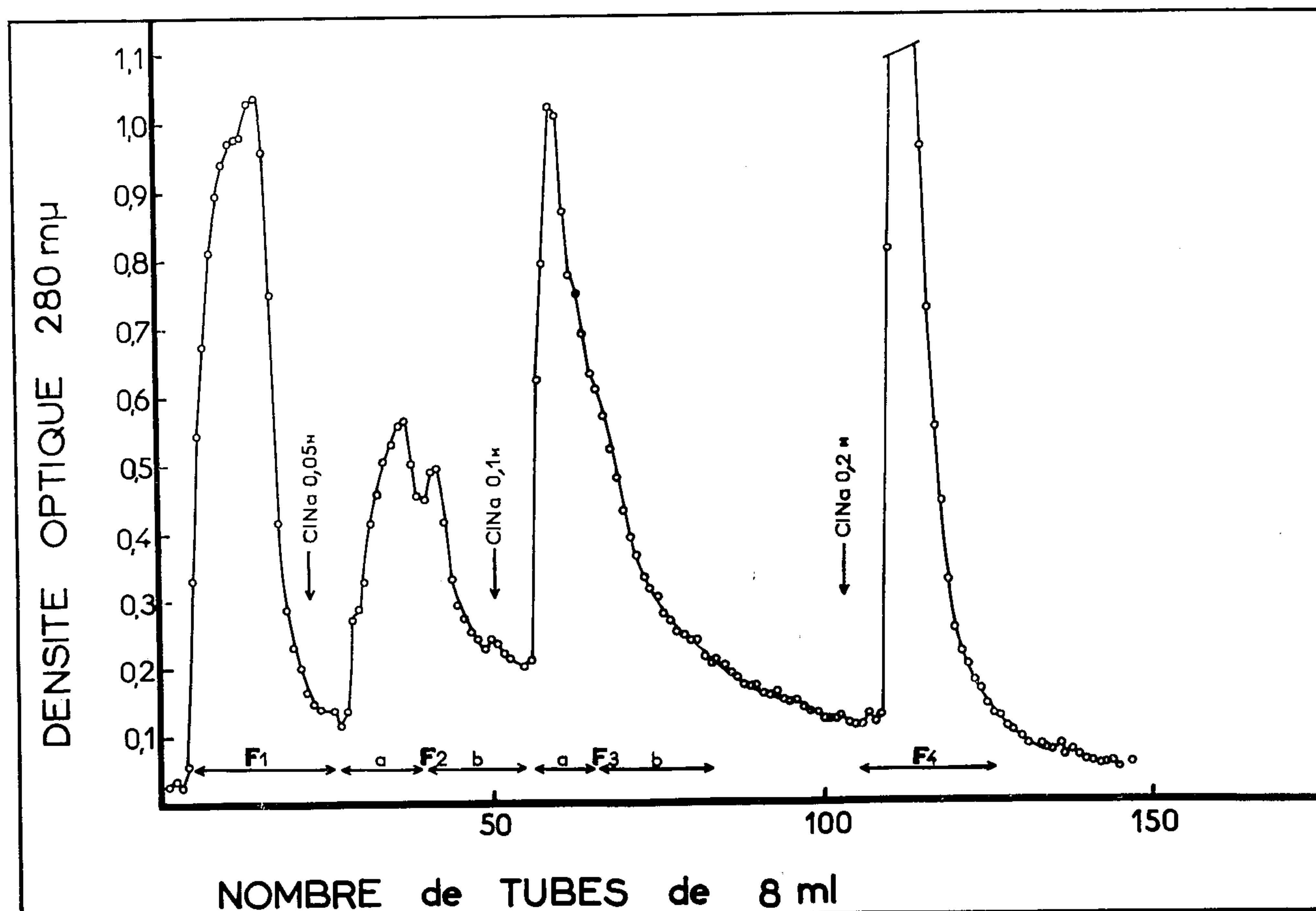


Fig. 1. — Chromatographie de 615 mg d'une FSH partiellement purifiée (fraction alcool-Zn) sur DEAE-cellulose. Colonne (1,8 × 17 cm) équilibrée avec le tampon Tris-HCl 0,008 N, pH 7,30. Élution graduelle par des solutions de NaCl à concentrations croissantes, suivant les indications de la figure.

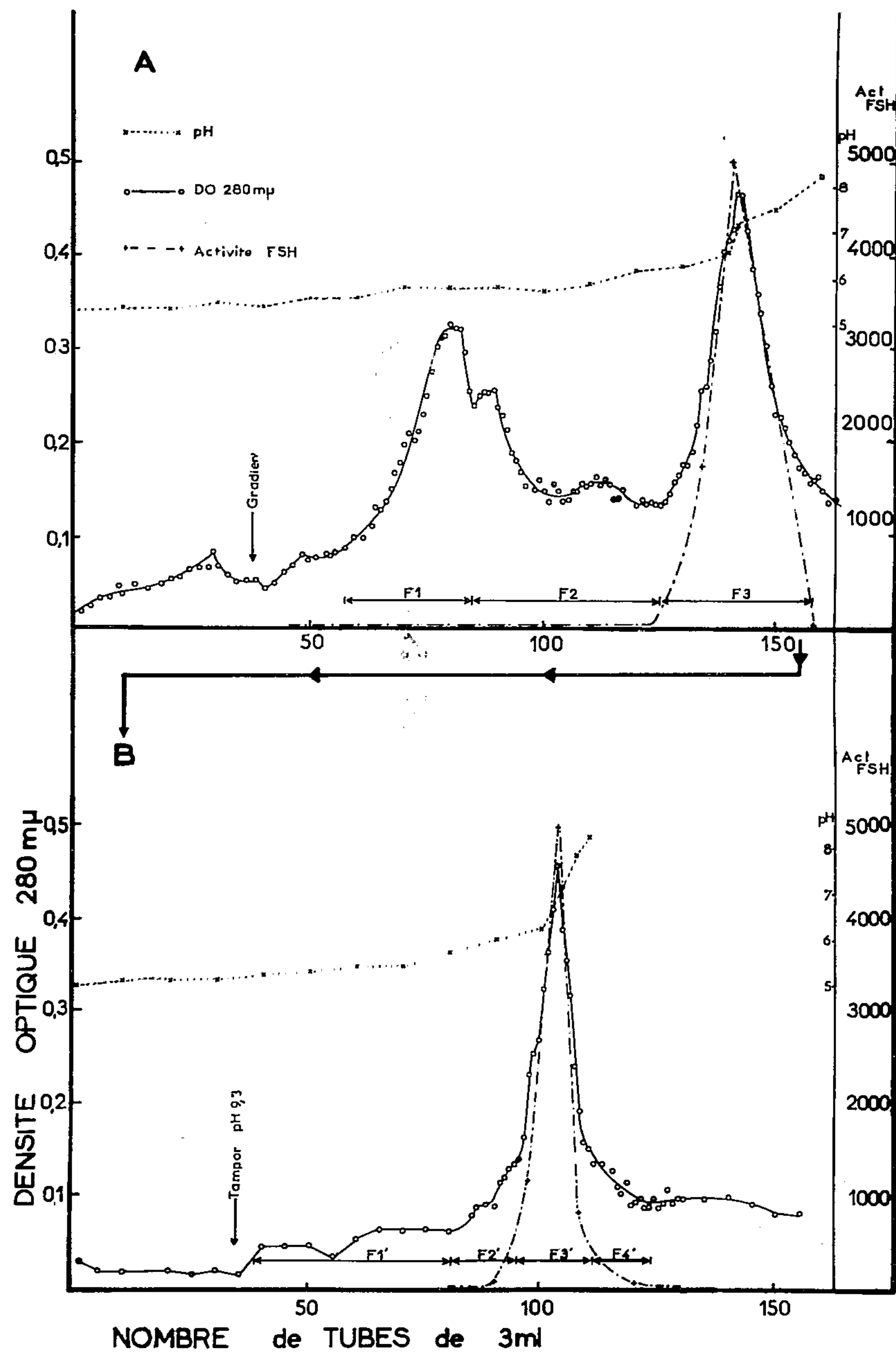


Fig. 2.

(A) Chromatographie de la fraction 3*a* (*fig.* 1) sur Amberlite IRC-50 (XE-97). Colonne (1,0 × 22 cm) équilibrée avec le tampon acide acétique-acétate de sodium 0,2 M, pH 5,0. Élution par gradient de pH : tampon glycocolle — NaOH 0,2 N, pH 9,3 + tampon acétate précédent.

(B) Rechromatographie de la fraction F-3 (*fig.* 2 A(sur Amberlite IRC-50(XE-97). dans les mêmes conditions que précédemment. Élution directe par le tampon glycocolle NaOH 0,2 N, pH 9,3.

Dosages biologiques. — La FSH est dosée soit par la méthode de Steelman et Pohley ([2]) sur les rats Wistar de 21 jours suivant le procédé décrit précédemment ([1]), soit par la méthode de Greep et coll. ([3]) : augmentation pondérale des testicules chez le Rat Wistar hypophysectomisé à 24 jours ([1]).

L'hormone lutéinisante (LH ou ICSH) est décelée suivant la méthode de Greep et coll. ([3]) citée ci-dessus mais en tenant compte de l'augmentation pondérale de la prostate ventrale et dans quelques cas, de la vésicule séminale.

Afin de pouvoir exprimer plus commodément le degré de purification à chaque stade, nous avons continué à utiliser les unités FSH selon la définition de Finney et coll. [Slope Units ([4])]. Le produit final a été comparé en outre à la préparation NIH-FSH-S_1.

Préparation de l'extrait brut. — Dans le tableau I a été résumé l'ensemble des opérations décrites précédemment ([1]), conduisant à l'obtention d'une FSH partiellement purifiée. Le produit qui est utilisé pour la chromatographie sur DEAE-cellulose titre environ 200 U/mg.

Chromatographie sur un échangeur d'anions : DEAE-cellulose. — La DEAE-cellulose a été préparée à partir de la cellulose en poudre « AKU-FLOC » ([5]) ou « Whatman », d'après le procédé de Peterson et Sober ([6]). La capacité d'échange de l'adsorbant obtenu est de 0,3 méquiv/g. La DEAE-cellulose est tout d'abord lavée par la soude 0,2 N, puis par l'eau jusqu'au pH 8-9 et enfin par le tampon Tris-HCl 0,008 N, pH 7,30. On prépare une colonne de 1,8 × 17 cm correspondant à environ 40 ml d'adsorbant parfaitement équilibré avec le tampon Tris précédent. On verse sur cette colonne, installée sur un collecteur de fractions (à 4°C) une solution de 615 mg de la FSH brute (fraction alcool-Zn) dissoute dans 100 ml de ce même tampon. Le pH de cette solution doit être le même que celui de la colonne. On recueille des fractions de 8 ml à la cadence de cinq fractions par heure. On lave la colonne avec le tampon initial. A partir du 23e tube on procède à l'élution graduelle par des solutions de NaCl 0,05, 0,10 et 0,20 M dans le tampon Tris initial. La concentration en protéines dans les fractions est déterminée par mesure de la densité optique à 280 mμ.

Le diagramme d'élution d'une chromatographie est représenté dans la figure 1. Quatre pics principaux ont été obtenus dont un seul (F-3) actif comme FSH. Les portions *b* des pics F-2 et F-3 (*fig.* 1) possédant une faible activité FSH ont été traitées séparément. Les tubes correspondant au pic F-3 portion *a* ont été réunis en une fraction dont le contenu en protéines a été estimé d'après la densité optique à 77 mg (12,5 % du produit initial) et l'activité spécifique à environ 800 U/mg.

Steelman et coll. ([7]) tout d'abord, puis Ellis ([8]), se sont servis de la DEAE-cellulose pour la purification de la FSH, mais dans des conditions différentes de celles décrites ici. Enfin, Woods et Simpson ([9]), ([10]) rapportent l'obtention par chromatographie sur DEAE-cellulose d'une

préparation de FSH de mouton 32 fois plus active que la NIH-FSH-S_1.

Chromatographie sur un échangeur de cations : Amberlite IRC-50. — Cette chromatographie a été effectuée dans les conditions décrites précédemment [4]. Une colonne (1,0 × 22 cm) contenant environ 17 ml d'Amberlite IRC-50 (XE-97) est équilibrée avec le tampon acide acétique-acétate de sodium 0,2 M, pH 5,0. On verse sur cette colonne, installée sur un collecteur de fractions (à 4°C) 83 ml de la fraction F-3 *a* précédente, équilibrée par dialyse avec le tampon acétate cité ci-dessus. On recueille des fractions de 3 ml (débit 12 ml/h). Après avoir lavé la colonne avec le tampon à pH 5, on procède à l'élution au moyen d'un gradient réalisé en ajoutant un tampon glycocolle-NaOH 0,2 N [11], pH 9,3 dans un flacon mélangeur de 25 ml contenant le tampon initial.

Le fractionnement obtenu au cours d'une chromatographie est schématisé dans la figure 2 A : la courbe d'activité FSH indique que seul le constituant F-3, élué quand le pH de la colonne passe de 6 à 8, est actif. D'après les mesures de la densité optique à 280 mμ, ce constituant représente environ 36 % de la fraction F-3 *a* du départ.

Les tubes correspondant au pic actif F-3 ont été réunis et la fraction ainsi obtenue (96 ml) a été équilibrée avec le tampon acide acétique-acétate de sodium 0,2 M, pH 5,0 et repassée sur une nouvelle colonne d'Amberlite. Les mêmes conditions que précédemment ont été utilisées sauf pour l'élution qui, cette fois-ci, a été faite par le tampon glycocolle-NaOH à pH 9,3, appliqué directement sur la colonne et non à travers le tampon acétate à pH 5. La figure 2 B représente le diagramme d'élution de cette chromatographie : le pic principal, précédé par un épaulement, apparaît lors du passage de l'éluat de pH 6 à 8. La courbe d'activité FSH suit dans ce pic celle des densités optiques, les fractions faisant partie de l'épaulement (F-1′ et F-2′) étant inactives. Les tubes correspondant au pic F-3′ sont réunis suivant les indications de la figure 2 B et la solution obtenue est dialysée. Les mesures des densités optiques (280 mμ) de cette solution indiquent que 68 % des protéines du constituant F-3 sont récupérées dans la fraction F-3′. Après la lyophilisation, 8,5 mg d'un produit solide, titrant 2 500 à 3 000 U/mg, sont obtenus.

La faible quantité de FSH obtenue (6 à 9 mg par kilogramme d'hypophyses), malgré le rendement total en activité élevé, ne nous a pas permis pour le moment de faire une étude physico-chimique approfondie de notre préparation.

Étude biologique. — La comparaison entre cette préparation de FSH (I) et la FSH-NIH considérée comme standard (S) a été faite par la méthode en quatre points [12], [13]. Deux groupes comprenant chacun cinq rats ont été traités respectivement par 50 et 100 μg au total du standard et trois groupes de cinq rats, par 7,5, 15 et 30 μg de la substance à doser, d'après la méthode de Steelman et Pohley [2]. Les résultats du dosage ont été étudiés par une analyse de variance et une analyse factorielle des effets

des doses (S_1, I_1/S_2, $I_2 = 1/2$ dans les deux cas). L'intervalle de confiance pour $p = 0{,}05$, l'indice de précision $\lambda = S/b$ et le pourcentage d'erreur de l'étalonnage $e\ \%$ ont été calculés dans les deux cas analysés. Le tableau II présente les nombres relatifs à l'analyse statistique de ces résultats : l'activité spécifique de la préparation de FSH obtenue est 6 à 7 fois supérieure à celle de NIH-FSH-S_1 utilisée comme standard.

TABLEAU II.

Activité d'une préparation de FSH de mouton (HXE-13)
comparée à celle de NIH-FSH-S_1 (*fournie par le* " *National Institute of Health* ")
Méthode de Steelman et Pohley (²).

Chaque animal reçoit 30 U. I. d'hormone choriale humaine. Cinq animaux par groupe. Trois groupes pour l'inconnu (HXE-13) à trois doses I_1, I_2, I_3; deux groupes pour le standard (NIH-FSH) à deux doses S_1, S_2. Les intervalles entre les doses I et S sont identiques. Les calculs sont faits pour deux blocs suivants : I_1, I_2/S_1, S_2 et I_2, I_3/S_1, S_2.

Doses totales (µg). HXE-13.	Doses totales (µg). NIH-FSH.	Rapport des activités.	Intervalle de confiance pour $p = 0{,}05$.	S.	b.	$\lambda = \frac{S}{b}$.	$e\ \%$ (*).
7,5 15,0	50 100	7,06	4,97-10,04	16,8	105	0,16	18
15,0 30,0	50 100	6,28	4,22- 9,35	16,1	119	0,14	21

(*) Pourcentage d'erreur de l'étalonnage : $e\ \% = (\text{antilog. } S_M \times 100) - 100$.

Le tableau III apporte les résultats préliminaires de l'injection de doses variables de notre préparation de FSH et de NIH-FSH aux rats mâles hypophysectomisés à 24 jours. La dose totale, répartie en deux injections journalières, est administrée en 4 jours (en commençant le 28ᵉ jour). Dans deux cas (doses de 200 µg) la dose totale a été administrée en 16 injections réparties en 8 jours.

La faible quantité d'animaux dans chaque groupe ne nous permet pas de faire une analyse statistique de ces résultats. Nous rapportons cependant les chiffres obtenus et les résultats d'un examen histologique car ils nous semblent significatifs. 1 µg de FSH (HXE-13) ou 5 µg de NIH-FSH n'ont aucune action sensible sur l'augmentation pondérale des testicules mais histologiquement on peut déjà distinguer dans les deux cas une faible action sur la spermatogénèse. 15 µg de FSH (HXE-13) ou 90 µg de NIH-FSH donnent une réponse pondérale sensiblement analogue des testicules. Dans le cas de notre préparation on n'observe en outre aucune augmentation pondérale de la prostate. 200 µg de chacune des substances, injectées en 8 jours, donnent une bonne action pondérale sur les testicules; l'examen histologique révèle un développement très net de la lignée, mais l'absence de spermatozoïdes. A cette dose et dans ces conditions, la FSH (HXE-13) double le poids de la prostate ventrale par rapport aux témoins, mais son action sur la vésicule séminale demeure faible. Il reste à savoir si l'action observée sur la prostate est consécutive à la présence

TABLEAU III.

Résultats de l'injection de la FSH aux rats mâles impubères hypophysectomisés.
(*Voir* le texte pour les conditions.)

Préparation.	Dose totale (μg).	Nombre d'animaux.	Poids et moyennes des testicules (mg).		Poids et moyennes de la prostate ventrale (mg)		Poids et moyennes de la vésicule séminale (mg).		Examen histologique.
Animaux témoins.	0	5	187 177 138 190 150	168	12,1 9,0 9,0 6,8 7,2	8,8	- - - 9,8 8,8	9,3 (*)	-
HXE-13.........	1	3	123 173 143	146	6,7 9,7 11,0	9,1	7,4 8,6 9,7	8,6	(*a*)
	15	3	308 250 261	273	11,7 10,5 9,1	10,4	- - -		- -
	45	3	343 328 325	332	9,4 7,6 8,1	8,4	- - -		- -
	200	3	448 470 491	470	16,3 20,2 17,5	18,0	11,8 12,9 14,4	13,0	(*b*).
NIH-FSH-S₁.....	5	3	198 182 146	175	18,6 10,1 13,4	14,0	9,3 8,8 7,0	8,4	(*c*)
	90	3	263 262 279	268	12,7 14,3 13,9	13,6	- - -		-
	200	2	413 315	364	13,9 12,5	13,2	9,2 8,4		(*d*)

(*) Cette détermination n'a été faite que sur deux animaux.
(*a*) Action faible mais bien distincte sur la spermatogénèse.
(*b*) Action très nette sur la lignée. Pas de spermatozoïdes.
(*c*) Faible action sur la spermatogénèse.
(*d*) Action très nette sur la lignée. Pas de spermatozoïdes.

de l'hormone lutéinisante (LH ou ICSH) ou bien est une action intrinsèque de la molécule de FSH. Les avis sur ce sujet semblent encore partagés car dans une discussion récente ([14]), A. Segaloff rapporte qu'il n'a jamais pu obtenir une FSH d'origine porcine ou humaine complètement dépourvue d'action LH [*voir* aussi Ellis ([8])], alors que R. O. Greep ([15]) soutient le point de vue classique d'après lequel une FSH pure, administrée même pendant une période de 10 jours ou plus aux rats hypophysectomisés, ne doit pas augmenter le poids de la prostate.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(**) Mlle MADELEINE DUPIN DE SAINT-CYR a apporté sa collaboration technique à ce travail.

(1) M. JUTISZ, C. HERMIER, A. COLONGE et R. COURRIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 431.

(2) S. L. STEELMAN et F. M. POHLEY, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 604.

(3) R. O. GREEP, H. B. VAN DYKE et B. F. CHOW, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 46, 1941, p. 644.

(4) D. J. FINNEY, J. H. BURN et L. G. GOODWIN, dans *Biological Standardization*, 2nd ed., Oxford University Press, 1950, p. 94.

(5) *Algemene Kunstzijde Une N. V.*, Arnhem, Pays-Bas.

(6) E. A. PETERSON et H. A. SOBER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 751.

(7) S. L. STEELMAN, T. L. KELLY, A. SEGALOFF et G. F. WEBER, *Endocrinology*, 59, 1956, p. 256.

(8) S. ELLIS, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 63.

(9) M. C. WOODS et M. E. SIMPSON, *Endocrinology*, 66, 1960, p. 575.

(10) M. C. WOODS et M. E. SIMPSON, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 647.

(11) La normalité de cette solution est exprimée par rapport à NaOH.

(12) C. I. BLISS, *The Statistics of Bioassay*, Academic Press, New York, 1952.

(13) L. LISON, *Statistique appliquée à la Biologie expérimentale*, Gauthier-Villars, Paris, 1958.

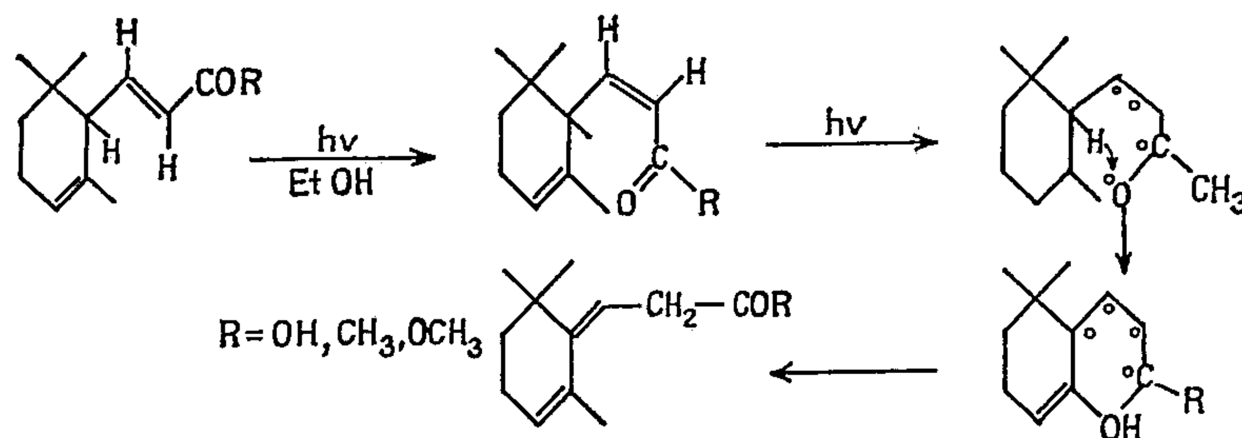
(14) A. SEGALOFF, dans *Recent Progress in Hormone Research*, 15, 1959, p. 134.

(15) R. O. GREEP, dans *Recent Progress in Hormone Research*, 15, 1959, p. 139.

Morphologie expérimentale
et Endocrinologie, Collège de France.)

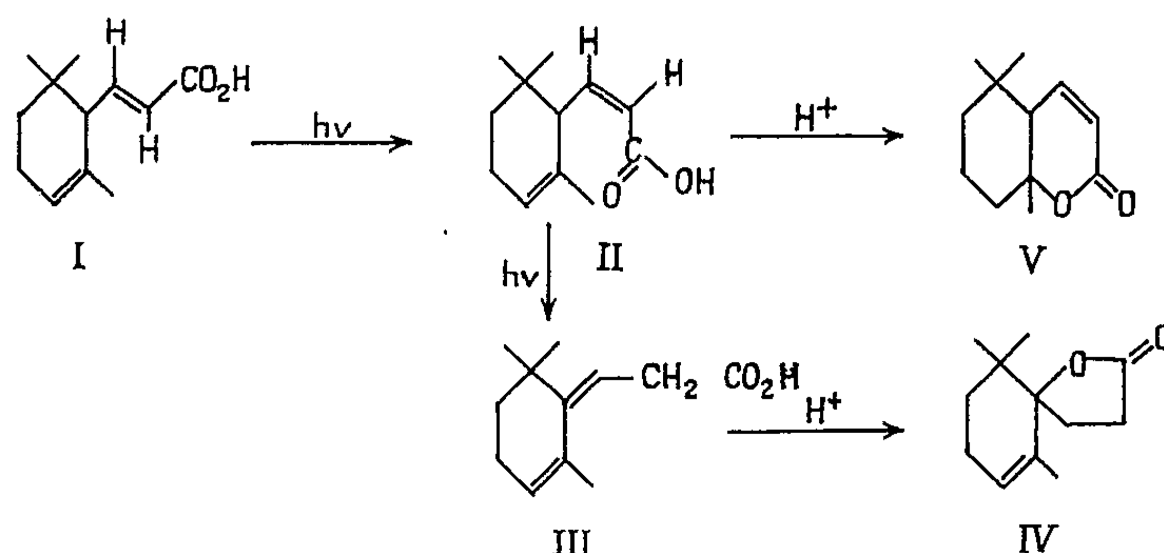
CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation photochimique dans la série de l'α-ionone.* Note (*) de Mme **Magdeleine Mousseron-Canet**, MM. **Max Mousseron** et **Pierre Legendre**.

L'irradiation de l'acide trans-α-cyclocitrylidène acétique provenant de la réaction haloforme sur l'α-ionone a été tentée en vue d'obtenir l'isomérisation photocatalysée de l'acide trans en acide cis pouvant lui-même être transformé en δ-lactone α, β-éthylénique. Les résultats obtenus nous ont fait conclure à un processus primaire d'isomérisation trans-cis suivi de la transformation du composé très réactif cis en produit de type retro conduisant à une γ-lactone à carbonyle non conjugué, lorsque la réaction est effectuée dans le chloroforme, à un ester retro lorsque la réaction est effectuée dans l'alcool. Dans la photoisomérisation de la trans-α-ionone, le processus primaire est l'isomérisation trans-cis α-ionone très réactive s'isomérisant par la lumière en cétone retro à carbonyle non conjugué. C'est un processus d'énolisation à travers un état de transition cyclique qui est proposé pour rendre compte des résultats observés dans la photoisomérisation de la cétone, de l'acide et de l'ester.

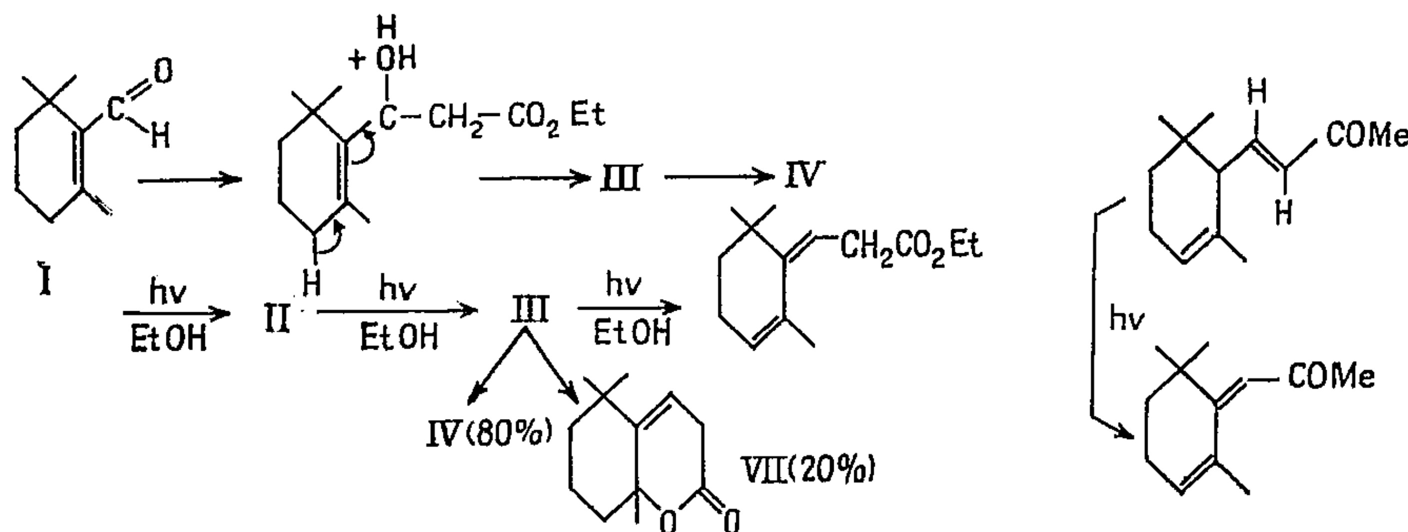


L'acide α-cyclocitrylidène acétique trans (I) est obtenu par réaction haloforme sur l'α-ionone ([1]). (I) a été irradié, en solution chloroformique à 1 %, pendant 24 h au moyen d'une lampe à vapeur de mercure dans un appareillage en quartz. Au cours de l'irradiation la modification de la bande carbonylée est suivie par spectrophotométrie infrarouge. On constate l'apparition de deux bandes lactones à 5,62 et 5,8 μ. La séparation acide-lactone effectuée, on constate que la partie lactonique présente une absorption ultraviolette à 220 mμ. La chromatographie sur alumine neutre permet la séparation de deux lactones pures : (IV) et (V). (IV, F 62°) est une γ-lactone (5,62 μ) qui n'absorbe pas dans l'ultraviolet. Elle constitue environ 70 % du mélange. Elle est identique à la γ-lactone que nous avons obtenue dans la déshydratation acidocatalysée de l'acide α-cyclocitrylidène acétique trans ([2]). (V) est une δ-lactone α, β-éthylénique λ_{max} 220 mμ.

La partie acide lactonisée par l'acide formique donne naissance au mélange des lactones (IV) et (V). Le processus photochimique est vraisemblablement le suivant : isomérisation de (I) et (II) qui, sous l'action de l'acide chlorhydrique engendré par la photodécomposition du chloroforme, donne en partie la δ-lactone α, β-éthylénique (V); d'une façon concomittante (II) subissant le processus d'énolisation précédemment envisagé, donne l'acide retro (III) qui engendrera la γ-lactone (IV).



Pour éviter l'action perturbante des protons engendrés par $CHCl_3$, l'irradiation de (I) a été faite suivant le même processus expérimental mais en solution à 4 % dans l'alcool éthylique à 95°. Après 72 h le produit obtenu était constitué par l'ester éthylique (VI) de la série retro dont l'absorption ultraviolette constituée par un ensemble de trois épaulements situés à 232, 240 et 250 mμ est caractéristique des systèmes hétéroannulaires. Par saponification (VI) donne (III) lactonisé en (IV). Notons que (VI) est obtenu par déshydratation acidocatalysée de l'alcool ester (IX), provenant de la réaction de Reformasky sur le β-cyclocitral ([2]). La déshydra-

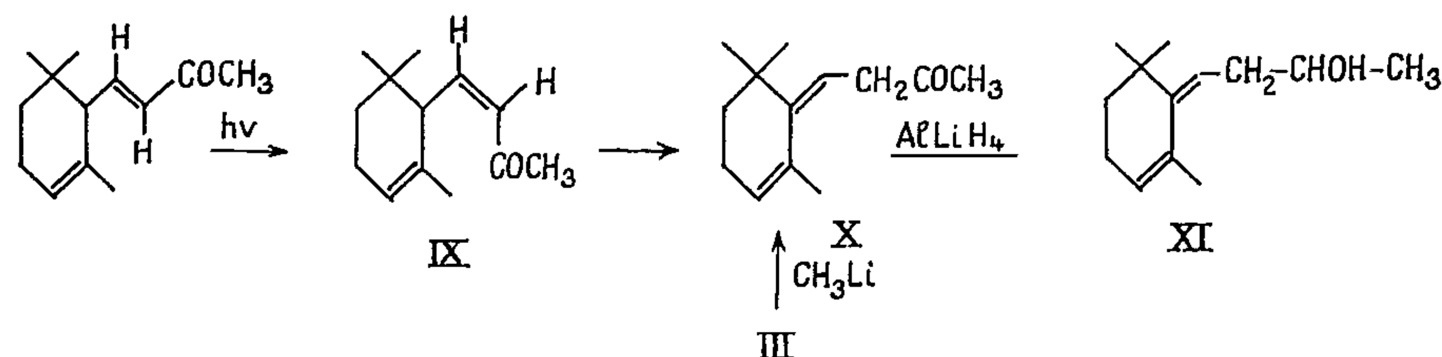


tation avec transposition allylique conduisant de (IX) à (VI) est un processus concerté s'effectuant avec un effet stérique déterminé donnant à (VI) une structure unique conduisant finalement à la seule γ-lactone F 62°. (III) ou (VI) obtenus par irradiation sont constitués en majeure partie par ce même modèle stérique mais sont sans doute souillés du composé stéréoisomère expliquant la formation de petites quantités

de δ-lactones (VII) à carbonyle non conjugué. Notons que l'ester méthylique de (I) irradié dans l'alcool suivant les conditions précédentes est rapidement transformé en ester méthylique de (III), λ_{max} 232, 240 et 250 mμ, ce qui nous conduit à admettre une photoénolisation de l'ester.

L'observation de ce processus photochimique nous a incité à revoir la photoisomérisation de l'α-ionone trans déjà décrite dans la littérature ([3]). L'irradiation effectuée dans l'alcool et dans les conditions décrites par les auteurs donne naissance à un mélange de produits carbonylés présentant un ensemble de trois pics dans l'infrarouge. L'un situé à 5,95 μ correspond à une petite proportion d'α-ionone trans inchangée; un autre situé à 5,90 μ correspond à la cis α-ionone (X), enfin un troisième situé à 5,80 μ est caractéristique d'une cétone à carbonyle non conjugué (XI).

La distillation fractionnée permet d'isoler (IX) à l'état pur : (IX), C = O à 5,9 μ; λ_{max} 235 mμ; ε = 10 500, donne une semicarbazone F 155°; λ_{max} 266 mμ; ε = 14 000. Soumise de nouveau à l'irradiation dans l'alcool (IX) subit rapidement une totale isomérisation en (XI) : C=O à 5,80 μ; λ_{max} 232 et 241 mμ (ε = 8 000) 250 mμ; 2.4-D. N. P. jaune F 61°. Analyse : $C_{19}H_{24}O_4N_4$, N %, calculé 15,05; trouvé 14,85. La réduction par $AlLiH_4$ de (X) donne l'alcool (XI) présentant dans l'ultraviolet les mêmes caractéristiques, λ_{max} 232 et 240 mμ (ε = 8 000) 250 mμ, montrant que cette absorption n'est pas due à la conjugaison avec le carbonyle. De plus, (IX) ne s'oxydant pas au moyen de MnO_2 actif n'est pas un alcool allylique.



(X) a pu être synthétisé à partir de (III) provenant de la réaction de Reformasky sur le β-cyclocitral par action de CH_3Li. La cétone non conjuguée (5,80 μ) obtenue présentait dans l'ultraviolet, le pic aux trois épaulements caractéristiques situés à 232, 240 et 250 mμ. La 2.4-D. N. P. obtenue F 61° n'a donné d'abaissement avec le dérivé préparé qu'à partir de la cétone formée en cours d'irradiation.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) TRIBLET et SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1954, p. 1798.

(2) MOUSSERON, MOUSSERON-CANET et NEYROLLES, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2641.

(3) BUCHI et YANG, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1955, p. 1388.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Influence de la variation des exposants d'une série de Dirichlet sur la distribution des singularités. Application à l'équation fonctionnelle de Riemann.* Note (*) de M. **Szolem Mandelbrojt**, transmise par M. Paul Montel.

Soit $\Lambda = \{\lambda_n\}$, $L = \{l_n\}$ deux suites positives, croissantes, régulières : $\operatorname{Inf}(\lambda_{n+1} - \lambda_n) = h_\lambda > 0$, $\operatorname{Inf}(l_{n+1} - l_n) = h_l > 0$. Supposons que les séries $f(s) = \sum_{\lambda \in \Lambda} a_\lambda e^{-\lambda s}$, $\varphi(s) = \sum_{l \in L} b_l e^{-ls}$ possèdent, chacune, une abscisse de convergence finie, que nous supposerons égale à zéro (ce qui n'est pas une restriction). D étant un domaine contenant le demi-plan $\sigma > 0 (s = \sigma + it)$, nous dirons que $\sum a_\lambda e^{-\lambda s}$ peut être prolongé directement uniformément dans D, s'il existe une fonction holomorphe, uniforme dans D, égale à $f(s)$ dans $\sigma > 0$; ce prolongement sera également désigné par f. E étant un ensemble fermé dans le plan, $\varepsilon > 0$, on désignera par E^ε la réunion des disques de centre $s \in E$ et de rayon ε. $A + B$ est l'ensemble de tous les $\alpha + \beta$ avec $\alpha \in A$, $\beta \in B$. Si CE contient le demi-plan $\sigma > 0$ (CE est le complémentaire de E), nous désignerons par $E^\star$ l'ensemble complémentaire du plus grand domaine appartenant à CE contenant le demi-plan $\sigma > 0$. D étant défini comme plus haut, S étant défini par $S = CD$, $A(t)$ $(t > 0)$ étant une fonction positive croissante, on dira que $f(s)$ est d'ordre $A(t)$ dans D si, dans tout CS^ε, on a $f(s) = O(A(|t|))$ uniformément par rapport à σ, borné.

Théorème 1. — *Hypothèses :* $f(s) = \sum a_\lambda e^{-\lambda s}$, $\varphi(s) = \sum b_l e^{-ls}$ *peuvent être prolongés directement uniformément respectivement dans* D_f *et* D_φ, *et dans ces domaines* f *et* φ *sont respectivement d'ordre* $A_f(t)$, $A_\varphi(t)$ (*fonctions croissantes pour* $t > 0$), $\log A_f(t)$ *étant une fonction concave, avec*

$$(1) \qquad \int^\infty \frac{\log A_f(t)}{t^2}\,dt < \infty, \qquad \int^\infty \frac{\log A_\varphi(t)}{t^2}\,dt < \infty.$$

$\{\lambda'_n\}$, $\{l'_n\}$ *sont des suites extraites respectivement de* Λ *et de* L, *et* $\{\delta_n\}$ *est une suite positive, ces suites satisfaisant aux conditions :* $|\lambda'_n - l'_n| < M < \infty$,

$$\int_{\lambda'_n \delta_n^{-1}}^\infty \log[A_f(t) A_\varphi(t)]\, t^{-2}\,dt = o(\delta_n)$$

$$(3) \qquad \overline{\lim_{n=\infty}} \frac{\log|a_{\lambda'_n} b_{l'_n}|}{\lambda'_n} = 0 \quad (^1).$$

Désignons par $P \subset \Lambda$ *la suite de tous les* $\lambda \in \Lambda$ *tels qu'à chacun corresponde un* $l \in L$ *avec*

$$\lambda - l \in \bigcup_n \left]\lambda'_n - l'_n - \delta_n, \lambda'_n - l'_n + \delta_n\right[, \tag{4}$$

et soit $D^{\cdot}$ *la densité supérieure de* $P = \{p_n\}$ $[D^{\cdot} = \overline{\lim}\,(n/p_n)]$.

Conclusion : l'intersection de $(CD_f + CD_\varphi)^*$ *avec aucune demi-bande*

$$|t - t_0| \leqq \pi D^{\cdot} \quad (t_0 \text{ arbitraire}),$$
$$\sigma \geqq -[10 - 3\log(h_\lambda D^{\cdot})]\, D^{\cdot}$$

n'est vide.

Cas particulier. — *Si* f *et* φ *sont bornés respectivement dans chaque* CS_f^ε $(S_f = CD_f)$, CS_φ^ε $(S_\varphi = CD_\varphi)$, *la condition* (1) *est satisfaite, et la condition* (2) *est satisfaite pour toute suite* $\{\delta_n\}$. *Dans* (4), $\{\delta_n\}$ *est alors une suite positive quelconque.*

Une application d'un cas particulier, très simple, du théorème énoncé, permet de donner quelques nouveaux renseignements sur les couples satisfaisant à une équation fonctionnelle de Riemann généralisée [pour cette équation, *voir* ([3]), ([4]) et ([5])].

Soit $\{\lambda_n\}$, $\{\mu_n\}$ deux suites positives, croissantes, tendant vers l'infini, $\{a_n\}$ et $\{b_n\}$ deux suites complexes, et δ un nombre positif. On dit que le couple $\left(\sum a_n \lambda_n^{-s}, \sum b_n \mu_n^{-s}\right)$ satisfait à l'équation fonctionnelle de Riemann généralisée, d'indice δ, si 1° $\varphi_1(s) = \sum a_n \lambda_n^{-s}$, $\varphi_2(s) = \sum b_n \mu_n^{-s}$ convergent absolument pour σ assez grand; 2° il existe un $\chi(s) \not\equiv 0$, homolorphe à distance finie hors d'un compact K, et $\lim_{|t|=\infty} \log|\chi(\sigma + it)|/t = 0$ uniformément par rapport à σ quant σ parcourt un intervalle borné, avec $\chi(s) = \pi^{-s/2}\Gamma(s/2)\varphi_1(s)$ pour σ assez grand, $\chi(s) = \pi^{-(\delta-s)/2}\Gamma((\delta - s)/2)\varphi_2(\delta - s)$ pour $-\sigma$ assez grand [*voir* ([5]); dans ([3]) et ([4]) la définition est un peu moins générale].

Théorème 2. — *Soit* $\{\lambda_n\}$, $\{l_n\}$, $\{\mu_n\}$, $\{m_n\}$ *quatre suites positives, croissantes, régulières,* $\{a_n\}$, $\{\alpha_n\}$, $\{\beta_n\}$, $\{b_n\}$ *quatre suites complexes, et supposons que chacun des couples* $\left(\sum \alpha_n \lambda_n^{-s}, \sum \beta_n \mu_n^{-s}\right)$, $\left(\sum a_n l_n^{-s}, \sum b_n m_n^{-s}\right)$ *satisfasse à l'équation fonctionnelle de Riemann généralisée avec* δ *égal à* 1 *ou à* 3.

Si aucune des quantités λ_n, l_n, $\lambda_n \pm l_k$ *ne pénètre dans un intervalle* $[a, b]$ $(a > 0)$ *tout intervalle ouvert* I *où pénètre une différence* $\mu_n - m_k$ *contient une infinité de telles différences et,* P *désignant l'ensemble de tous les* μ_n *auxquels correspond un* m_k *avec* $\mu_n - m_k \in I$, *la densité supérieure de la suite* P *est supérieure à* $b - a$. *Si, de plus* $b > h_\mu^{-1}$, *la densité inférieure* $D_{\cdot}$ *de* P *est positive* [*si* $P = \{p_n\}$, $D_{\cdot} = \underline{\lim}\,(n/p_n)$] [*on a déjà* $D_{\cdot} > 0$, *si* $b > D^{\cdot} = \overline{\lim}\,(n/p_n)$]

La démonstration du théorème 2 est basée sur le théorème 1, sur un théorème de Pólya concernant les séries dont le domaine d'existence est nécessairement simplement connexe [*voir* ([2]), p. 178], ainsi que sur la formule

de Bochner-Chandrassekharan généralisant celle de Hamburger [*voir* ([3])]. En prenant dans le théorème 2 comme second couple $\left(\sum 1/n_s^s \sum 1/n^s\right)$, on obtient le corollaire suivant :

COROLLAIRE DU THÉORÈME 2. — *Soit* $\{\lambda_n\}$, $\{\mu_n\}$ *deux suites positives, croissantes, régulières, et supposons que* $\left(\sum a_n \lambda_n^{-s}, \sum b_n \mu_n^{-s}\right)$ *satisfasse à une équation fonctionnelle de Riemann généralisée avec* $\delta = 1$ *ou* $\delta = 3$. *Si un intervalle* $[a, b] \subset]0, 1[$ *ne contient aucun* λ_n, *ni la partie fractionnaire d'aucun* λ_n, *quel que soit le voisinage de la partie fractionnaire d'un* μ_n, *l'ensemble* P *de tous les* μ_n *dont partie fractionnaire pénètre dans ce voisinage est de densité inférieure positive et de densité supérieure* $> b - a$.

Quelques idées utilisées dans la démonstration du théorème 1 sont à rapprocher de celles utilisées dans ([6]) et ([7]).

(*) Séance du 12 juin 1961.

([1]) On a de toute façon

$$\overline{\lim} \frac{\log |a_\lambda|}{\lambda} = \overline{\lim} \frac{\log |b_l|}{l} = 0.$$

([2]) V. BERNSTEIN, *Séries de Dirichlet*, Gauthier-Villars, Paris, 1933.

([3]) BOCHNER et CHANDRASSEKHARAN, *Ann. Math.*, 63, 1956, p. 336-359.

([4]) CHANDRASSEKHARAN et MANDELBROJT, *Ann. Math.*, 66, 1957, p. 286-296.

([5]) KAHANE et MANDELBROJT, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 75, 1958, p. 57-80.

([6]) V. S. MANDELBROJT, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 71, 1954, p. 301-320.

([7]) S. AGMON, *J. Anal. math.*, 1, IIe partie, 1951, p. 232-243.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur la nommabilité d'êtres mathématiques.* Note (*) de M. **Motokiti Kondô**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étudie ici la nommabilité des êtres mathématiques dans une hyper-analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$. La notion d'hyper-polynome $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ joue un rôle central dans cette discussion.

10. Nous discutons maintenant la nommabilité d'êtres mathématiques dans une hyper-analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, où $\mathfrak{S}$ et $\mathfrak{S}_0$ sont les domaines fondamentaux de fonctionnelles telles que $\mathfrak{S}_0 \subseteqq \mathfrak{S}$ [1].

Pour cela, nous utiliserons les hyper-polynomes dans $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$. Étant données les variables $x_k (k = 1, 2, \ldots, p)$ sur $\mathfrak{S}$, nous définirons les hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ par rapport aux x_k inductivement comme suit : 1° Chaque élément de $\mathfrak{S}_0$ et les variables $x_k (k = 1, 2, \ldots, p)$ sont des hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$; 2° Si F et G sont des hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, la somme $F + G$, la différence $F - G$, le produit FG et le produit intérieur (F, G) sont aussi des hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Alors, étant donné un tel hyper-polynome F, on peut définir une suite finie

$$(1) \qquad F_1, \quad F_2, \quad \ldots, \quad F_N$$

d'hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ tels que : 1° F_1 est un élément de $\mathfrak{S}_0$ ou bien une des x_l; 2° $F_k (k > 1)$ est un élément de $\mathfrak{S}_0$ ou bien une des x_l ou bien $F_i + F_j$ ou bien $F_i - F_j$ ou bien $F_i F_j$ ou bien (F_i, F_j), où $i < k$ et $j < k$; 3° $F \equiv F_N$. Nous appelons cette suite une *suite générique* de F.

11. Puis, pour définir les valeurs d'un hyper-polynome $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, nous considérons son domaine de régularité. Quand un hyper-polynome $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})\, F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est *régulier* en un point $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$, on peut définir sa *valeur* $F(a_1, a_2, \ldots, a_p)$ en ce point, et sa régularité est définie en se servant d'une suite générique (1) de F, comme suit : 1° Si F_k est un élément a de $\mathfrak{S}_0$ (ou bien x_j), F_k est régulier en $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ et l'on a $F_k(a_1, a_2, \ldots, a_p) = a$ (ou bien a_j); 2° Supposons que $F_k \equiv F_i \pm F_j$ (ou bien $F_i F_j$). Alors, si l'on a (i) F_i et F_j sont réguliers en $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ et (ii) $\rho(F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p)) = \rho(F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p))$, F_k est aussi régulier en ce point et l'on a

$$F_k(a_1, a_2, \ldots, a_p) = F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p) \pm F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p)$$

[ou bien $F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p)\, F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p)$]; 3° Supposons que $F_k \equiv F_i F_j$ ou bien $F_j F_i$. Alors, si l'on a (i), F_i et F_j sont réguliers en $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ et (ii) $\rho(F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p)) = 0$, F_k est régulier en ce point et l'on a

$$F_k(a_1, a_2, \ldots, a_p) = F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p) F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p);$$

4° Supposons que $F_k \equiv (F_i, F_j)$. Alors, si l'on a (i) F_i et F_j sont réguliers en $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ et (ii) $\rho(F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p)) < \rho(F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p))$, F_k est aussi régulier en ce point et l'on a

$$F_k(a_1, a_2, \ldots, a_p) = (F_i(a_1, a_2, \ldots, a_p), F_j(a_1, a_2, \ldots, a_p)).$$

Dès lors, l'ensemble de tous les points $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ en lesquels $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est régulier, est appelé le *domaine régulier* de $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$.

12. Soient $F_k (k = 1, 2)$ deux hyper-polynomes $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ par rapport aux variables $x_k (k = 1, 2, \ldots, p)$. Alors, si F_2 est régulier en tout point $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$, en lequel F_1 est régulier, et $F_2(a_1, a_2, \ldots, a_p) = F_1(a_1, a_2, \ldots, a_p)$, on dit que F_2 est une *extension* de F_1 ou bien que F_1 est une *contraction* de F_2 et l'on désigne ce fait par $F_1 \subseteqq F_2$ ou bien $F_2 \supseteqq F_1$. Si l'on a $F_1 \subseteqq F_2$ et $F_2 \subseteqq F_1$ en même temps, on dit que $F_k (k = 1, 2)$ sont *égaux* et l'on désigne ce fait par $F_1 = F_2$.

En outre, si toutes les valeurs d'un hyper-polynome $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ sont entières, on dit qu'il est *entier*.

13. Pour un hyper-polynome $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}) F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ qui est entier, on désigne par $\mathfrak{M} F$ l'ensemble de tous les points $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ tels qu'on ait $F(a_1, a_2, \ldots, a_p) = 0$. Alors, d'après la définition, on a

$$\mathfrak{M} F \subseteqq \mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p).$$

Or, les *ensembles élémentaires* $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ contenus dans $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ sont définis inductivement comme suit : 1° Pour un hyper-polynome $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}) F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ qui est entier, $\mathfrak{M} F$ est élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$; 2° Pour deux ensembles élémentaires $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ A et B, la somme $A \cup B$, le produit $A \cap B$ et $A \cap CB$ sont aussi élémentaires $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

14. Comme nous avons fait dans les analyses relatives, nous pouvons définir les ensembles en effectuant la projection et la complémentation sur les ensembles élémentaires $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$. Ce sont les *ensembles nommables* $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ *de points* dans l'hyper-analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Pour préciser cette définition, nous considérons la projection. Soit E un sous-ensemble de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p, y_1, y_2, \ldots, y_q)$. Alors, la *projection* de E sur $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ est l'ensemble de tous les points $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p \rangle$ de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p)$ tels qu'il existe un point $\langle b_1, b_2, \ldots, b_q \rangle$ de $\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(y_1, y_2, \ldots, y_q)$ tel qu'on ait $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p, b_1, b_2, \ldots, b_q \rangle \in E$ et elle est désignée par $P(\mathfrak{U}_{\mathfrak{S}}(x_1, x_2, \ldots, x_p), E)$ ou bien PE. Or, s'il existe un élément α de $\rho(\mathfrak{S})$ tel que $\langle a_1, a_2, \ldots, a_p, b_1, b_2, \ldots, b_q \rangle \in E$ entraîne $\rho(b_k) < \alpha (k = 1, 2, \ldots, q)$, PE est désignée par $P^{(\alpha)} E$ et appelée la *projection* de *type* α de E.

15. Alors, étant donné un ensemble E élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, on peut définir les ensembles $P^{(\alpha_1)} C P^{(\alpha_2)} C \ldots C P^{(\alpha_n)} E$ et $C P^{(\alpha_1)} C P^{(\alpha_2)} \ldots C P^{(\alpha_n)} E$.

Si l'on a $\alpha = \max(\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n)$, on dit qu'ils sont *nommables* $(P^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$. De même, on peut définir les *ensembles nommables* $(P^{(\alpha)n}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{(\alpha)}{}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ ou bien $(P^{(\alpha)n}_n, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ [2].

16. Considérons maintenant la nommabilité des fonctionnelles. Les fonctionnelles élémentaires $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ sont définies inductivement comme suit : 1° Une fonctionnelle définie sur un ensemble élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ et dont l'image géométrique est élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, est aussi élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$; 2° Pour deux fonctionnelles élémentaires $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S}) F(x_1, x_2, \ldots, x_p, y)$ et $G(z_1, z_2, \ldots, z_q)$, où y est une variable sur $R^{(0)}$, la fonctionnelle

composée $F(x_1, x_2, \ldots, x_p)$, $G(z_1, z_2, \ldots, z_q)$ est aussi élémentaire $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

Alors, on peut définir les fonctionnelles nommables $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ en effectuant les opérations *bor. sup.* et *bor. inf.* sur les fonctionnelles élémentaires $(\mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ (3).

17. Dès lors, parallèlement à la définition des ensembles nommables $(P^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$, on peut définir les *fonctionnelles nommables* $(P^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

De même que nous avons discuté la relation entre les ensembles nommables $(E, \mathfrak{K}_0)$ et les fonctions nommables $(E, \mathfrak{K}_0)$ dans une analyse relative $\mathfrak{A}(\mathfrak{K}_0, \mathfrak{K})$ (4), nous pouvons considérer la relation entre les ensembles nommables $(P^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ et les fonctions nommables $(P^{(\alpha)}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$.

18. Parallèlement aux perfections relatives des domaines relatifs de nombres réels, on peut définir les perfections relatives des composants d'un domaine fondamental $\mathfrak{S}$.

Étant donnés les types α et β de $\rho(\mathfrak{S})$, nous désignons par $\pi_\beta^{(\alpha)}\mathfrak{S}$ un domaine fondamental $\hat{\mathfrak{S}}$ tel que 1° $\rho(\hat{\mathfrak{S}})$ est l'ensemble de types ξ tels que $\xi \leqq \alpha$; 2° $\hat{\mathfrak{R}}^{(\xi)} = \mathfrak{R}^{(\xi)}$, où $\xi < \alpha$, et $\hat{\mathfrak{R}}^{(\alpha)}$ est l'ensemble de toutes les fonctionnelles nommables $(P^{(\beta)}, \mathfrak{S}_0, \mathfrak{S})$ et définies sur $\mathfrak{S}^{(\alpha)}$, et posons $\pi_\beta^{(\alpha)}\mathfrak{R}^{(\alpha)} = \hat{\mathfrak{R}}^{(\alpha)}$. D'où, si l'on identifie un élément a de $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ et la fonctionnelle (x, a), on a $\mathfrak{R}^{(\alpha)} \subseteqq \pi_\beta^{(\alpha)}\mathfrak{R}^{(\alpha)}$. De plus, on a $\pi_\beta^{(\alpha)}\pi_\beta^{(\alpha)}\mathfrak{R}^{(\alpha)} = \pi_\beta^{(\alpha)}\mathfrak{R}^{(\alpha)}$, si $\beta < \alpha$, et $\supseteqq \pi_\beta^{(\alpha)}\mathfrak{R}^{(\alpha)}$, si $\beta = \alpha$. Par suite, si l'on a $\pi_\beta^{(\alpha)}\mathfrak{R}^{(\alpha)} = \mathfrak{R}^{(\alpha)}$, on appelle $\mathfrak{R}^{(\alpha)}$ un *continu relatif* du type α par rapport à β.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3711.

(2) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2940.

(3) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3099.

(4) *Jap. J. Math.*, 28, 1958.

(*Mathematical Institute Faculty of Science,
Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japon.*)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Mesure, au moyen d'ondes ultrasonores polarisées, des variations des constantes élastiques dans les solides soumis à des contraintes.* Note (*) de M. **René Lucas** et Mme **Suzanne Pauthier-Camier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1.1. Il a été montré précédemment [1] par des mesures précises des vitesses de propagation des ondes ultrasonores *longitudinales* qu'on pouvait mettre aisément en évidence une variation de certaines constantes élastiques des matériaux en fonction des contraintes appliquées à ces matériaux.

1.2. La méthode ici utilisée est basée sur l'emploi d'ondes ultrasonores *transversales* convenablement polarisées [2]. Cette méthode, beaucoup plus sensible que la précédente et applicable à tous les matériaux, permet de mettre en évidence l'anisotropie mécanique des solides, même lorsque les contraintes qui leur sont appliquées restent de faible intensité.

1.3. Les expériences sont effectuées sur des échantillons parallélépipédiques de section carrée (25 × 25 mm) et d'environ 200 mm de longueur. La contrainte uniaxiale de compression est appliquée au moyen d'une machine Amsler de 10 t, sur une section de 120 × 25 mm².

1.4. Les ondes transversales sont générées par un quartz coupe y collé à l'échantillon et d'axe électrique soigneusement repéré. Le diamètre du quartz est de 20 mm et sa fréquence fondamentale de 2,4 Mc.

1.5. Le quartz émetteur est excité par des impulsions à 2,4 Mc de fréquence porteuse et d'une durée de 3 à 10 μs.

1.6. A l'autre extrémité de l'échantillon, un détecteur transmet le signal reçu à un oscillographe cathodique, par l'intermédiaire d'un amplificateur convenablement adapté.

2.1. *Description de la méthode* (*fig.* 1). — Si l'on suppose l'échantillon (initialement isotrope), soumis à des contraintes σ_x de compression, normalement au plan YOZ, une anisotropie élastique va apparaître [1] d'axes principaux OX, OY, OZ.

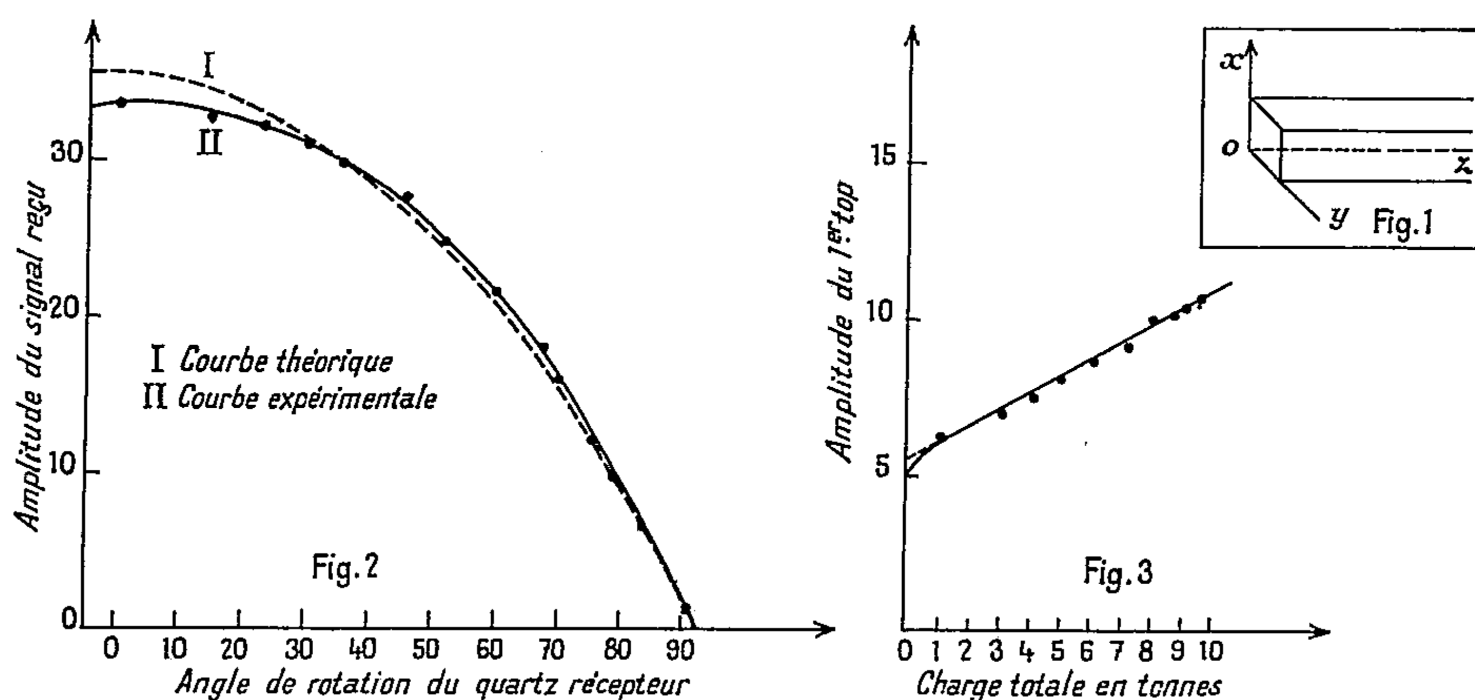
Si le quartz émetteur a son axe électrique dirigé suivant la direction OX, on va provoquer dans le matériau une contrainte $\tau_{ZX} = C_{44}\,\gamma_{ZX}$ qui engendrera une propagation d'ondes transversales à la vitesse $V'_T = \sqrt{C_{44}/\rho}$, $C_{44} = \mu + k_{44}\sigma_x$. Si, par contre, la direction de polarisation de l'émetteur est dirigée suivant Oy, on provoquera une contrainte $\tau_{ZY} = C_{66}\,\gamma_{ZY}$ et la vitesse des ondes transversales sera $V''_T = \sqrt{C_{66}/\rho}$ avec $C_{66} = \mu + k_{66}\sigma_x$; C_{ij}, constantes élastiques du matériau soumis à la contrainte principale σ_x; k_{ij}, coefficient du terme correctif à apporter aux constantes de Lamé λ et μ du solide isotrope.

Si l'on oriente la vibration rectiligne initiale à 45° des directions principales OX, OY, on observera à la sortie de la pièce, une vibration elliptique; le déphasage créé par l'anisotropie mécanique sera

$$\Phi = 2\pi NZ\left(\frac{1}{V'_T} - \frac{1}{V''_T}\right) = 2\pi NZ\frac{\Delta V}{V_T^2},$$

où N est la fréquence d'excitation du quartz émetteur, Z la longueur parcourue dans le milieu rendu anisotrope, V'_T et V''_T, les vitesses de propagation des vibrations polarisées suivant X et Y. V_T, vitesse de propagation des ondes de cisaillement dans le milieu non déformé $V_T = \sqrt{\mu/\rho}$.

2.2. *Méthodes de détection.* — *a.* On peut utiliser un quartz de coupe Y collé à l'extrémité de l'échantillon de telle manière que son axe électrique



soit croisé ou parallèle à la direction de vibration du quartz émetteur. Le signal détecté est amplifié, puis relié aux plaques d'un oscillographe cathodique dont le balayage est déclenché par le générateur d'impulsions.

La variation d'amplitude du top reçu sera $V = V_0 + V_1 \sin(\Phi/2)$ ou $V = V_0 + V_1 \cos(\Phi/2)$, suivant que les axes électriques des quartz sont croisées ou parallèles. V_0, tension détectée, polariseur et analyseur croisés représente l'effet dû aux ondes dépolarisées au cours du trajet. V_1 défini par $V = V_0 + V_1$, tension maximale obtenue lorsque les deux quartz ont leurs axes parallèles.

b. On peut interposer une lame $\Lambda/4$ acoustique entre l'échantillon et le quartz récepteur. La réalisation et l'utilisation d'une telle lame exigent certaines précautions. L'impédance acoustique de la lame $\Lambda/4$ doit être la plus voisine possible de celle du matériau étudié, et cela d'autant plus que l'épaisseur de cette lame est petite.

Pour des expériences dans le verre et le magnésium, nous avons obtenu de bonnes conditions avec une lame de fluorine taillée dans le plan (110), d'épaisseur $e = [U'_T U''_T / 4(U'_T - U''_T)N]$; U'_T et U''_T étant les deux vitesses de propagation des ondes transversales polarisées, l'une perpendiculai-

rement au plan (001) et l'autre au plan $(1\bar{1}0)$. Expérimentalement, nous opérons alors comme en optique, par une méthode du type Sénarmont.

Au fur et à mesure que la contrainte s'exerce, on tourne le quartz analyseur placé derrière la lame de fluorine pour maintenir minimale l'amplitude du top sur l'oscillographe cathodique. L'angle de rotation de l'analyseur, α, est relié au déphasage par la relation $\alpha = \Phi/2$.

3. *Résultats expérimentaux sur éprouvette de verre optiquement isotrope.* — Il convient de contrôler tout d'abord : *a.* l'isotropie initiale de l'échantillon; *b.* la qualité et reproductibilité des contacts entre le quartz et l'échantillon; *c.* l'influence sur les résultats théoriques des dimensions de l'éprouvette et du transducteur.

Une bonne vérification peut être obtenue en enregistrant les amplitudes successives du premier top de réception lorsqu'on tourne de 5 en 5° le quartz analyseur par rapport au polariseur. Dans les échantillons de verre que nous avons étudiés, nous vérifions que la courbe obtenue diffère de moins de 10 % de la sinusoïde théorique (*fig.* 2). Cette expérience permet de plus de déterminer les termes V_0 et V_1.

Dans une première série d'expériences, nous obtenions d'après les valeurs numériques de l'étalonnage, $V = 1{,}6 \sin (\Phi/2) + 0{,}03$. Puis la charge est appliquée progressivement. La contrainte maximale imposée est de 2,9 kg/mm^2. Les variations d'amplitude du premier top de réception en fonction de la contrainte sont représentées sur la figure 3. En reportant la valeur de l'amplitude maximale dans l'expression ci-dessus on trouve : $0{,}086 - 0{,}03 = 1{,}6 \sin (\Phi/2)$, d'où $\Phi \# 4°$.

Une autre série de mesures donnait l'expression $V = 1{,}3 \sin (\Phi/2) + 0{,}02$. La charge maximale appliquée sur la même section que précédemment correspondait à une contrainte de $\sigma_x = 2{,}14$ kg/mm^2. La tension lue sur l'oscillographe était de 0,06 V. D'où $\Phi = 3°28'$.

La variation de vitesse détectée ici est de $\Delta V/V = 1/7\,500$. Disposant d'une méthode aussi sensible de détection de l'anisotropie, on peut espérer définir avec précision le degré d'approximation de la théorie de l'élasticité des petites déformations dans les solides.

(*) Séance du 12 juin 1961.

[1] S. PAUTHIER-CAMIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1473.

[2] R. W. BENSON et V. J. RAELSON, *Product. Engineering*, juillet 1959.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur la quantification de la super-énergie du champ de gravitation.* Note de M. **Alphonse Capella**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans le cadre de l'approximation linéaire, on quantifie la super-énergie du champ de gravitation définie à partir du tenseur de Bel. La super-énergie du graviton w en résulte liée à sa fréquence par la formule $w = \hbar\nu^3/c^2$.

1. Soit V_4 la variété riemannienne de la Relativité générale de métrique $ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta$. Supposons V_4 portée par un espace-temps minkowskien, qui sera rapporté à des repères orthonormés, et que le champ de gravitation est faible, les $g_{\alpha\beta}$ admettant les expressions

$$g_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta} + \sqrt{k}\, h_{\alpha\beta},$$

où $\sqrt{k}$ (k, constante de la gravitation) est l'infiniment petit principal.

La super-énergie $W(\vec{u})$ du champ de gravitation, relative à une direction de temps $\vec{u}$, est définie par intégration du tenseur de Bel [1] $T^{\alpha\beta,\gamma\delta}$ sur l'espace associé à $\vec{u}$:

$$(1.1)\quad W(\vec{u}) = \int d\sigma_\alpha\, T^{\alpha\beta\gamma\delta} u_\beta u_\gamma u_\delta$$
$$= \int d\sigma_\alpha \left\{ \left[\frac{1}{2} (H^{\alpha\rho,\gamma\sigma} H^\beta{}_\rho{}^{.\delta}{}_\sigma + H^{\alpha\rho.\delta\sigma} H^\beta{}_\rho{}^{.\gamma}{}_\sigma) - \frac{1}{16} \eta^{\alpha\beta} \eta^{\gamma\delta} H_{\lambda\mu,\nu\rho} H^{\lambda\mu,\nu\rho} \right] u_\beta u_\gamma u_\delta \right\},$$

où $d\sigma_\alpha = u_\alpha\, d\sigma$ ($d\sigma$ étant l'élément de volume de l'espace associé à la direction de temps $\vec{u}$) et $H_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ est la partie principale du tenseur de courbure. Le tenseur T étant à divergence nulle, la super-énergie est une constante de mouvement.

$H_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ peut s'écrire comme transformée de Fourier sur le cône isotrope, compte tenu des équations du champ pour le vide [2], [3]

$$(1.2)\quad H_{\alpha\beta,\gamma\delta}(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{AB=1}^{2} \int_{C^+} \left(a(AB, \vec{l})\, e^{i\vec{l}.\vec{x}} + a(AB, -\vec{l})\, e^{-i\vec{l}.\vec{x}} \right)$$
$$\times (l_\alpha n_\beta^{(A)} - l_\beta n_\alpha^{(A)})(l_\gamma n_\delta^{(B)} - l_\delta n_\gamma^{(B)})\, d\Omega(\vec{l}),$$

où C^+ est la nappe positive du cône isotrope C, $d\Omega(\vec{l})$ son élément de volume invariant, $\vec{l}$ un vecteur isotrope, $\vec{n}^{(A)}$ deux vecteurs du 3-plan tangent à C le long de $\vec{l}$ normaux entre eux et à $\vec{l}$, et $a(AB, \vec{l})$ des scalaires. Par substitution de (1.2) dans (1.1) il vient, après un calcul direct,

$$(1.3)\quad W(\vec{u}) = \frac{1}{2} \sum_{AB=1}^{2} \int_{C^+} (l^\alpha u_\alpha)^3 \left[a(AB, \vec{l})\, a(AB, -\vec{l}) + a(AB, -\vec{l})\, a(AB, \vec{l}) \right] d\Omega(\vec{l}).$$

En procédant à la quantification du champ, les $a(\text{AB}, \vec{l})$ et $a(\text{AB}, -\vec{l})$ sont remplacés par des opérateurs de l'espace de Hilbert, qui vérifient les relations de commutation pour $\vec{l}, \vec{l'} \in C^+$:

$$[a^*(\text{AB}, \vec{l}), a(\text{AB}, \vec{l'})] = (\delta_{AC}\delta_{BD} + \delta_{AD}\delta_{CB} - \delta_{AB}\delta_{CD})\,\delta_\Omega(\vec{l}, \vec{l'}), \tag{1.4}$$

les autres crochets étant tous nuls. Ici $\delta_\Omega(\vec{l}, \vec{l'})$ est la mesure de Dirac relative à l'élément de volume invariant du cône isotrope et le symbole * désigne le passage à l'opérateur adjoint. D'après l'hermiticité de H on voit sur la formule (1.2) que $a(\text{AB}, -\vec{l}) = a^*(\text{AB}, \vec{l})$ ([5]). Les crochets (1.4) conduisent à des relations de commutation pour les potentiels h et le champ H compatibles avec les équations du champ ([2]), ([3]).

D'après (1.4) il vient pour (1.3) écrit en termes de produits normaux d'opérateurs

$$W(\vec{u}) = \sum_{\text{AB}=1}^{2} \int_{C^+} (l^\alpha u_\alpha)^3 a(\text{AB}, \vec{l})\, a^*(\text{AB}, \vec{l})\, d\Omega(\vec{l}). \tag{1.5}$$

sur cette expression le caractère défini positif de la super-énergie est manifeste. Comme il est bien connu $N(\vec{l}) = a(\text{AB}, \vec{l})\, a^*(\text{AB}, \vec{l})$ est l'opérateur nombre de particules (pour $\hbar = c = 1$). On voit donc sur la formule (1.5) que *la super-énergie w d'un graviton de fréquence $\nu = l^\alpha u_\alpha$ est $w = \nu^3$*. En rétablissant $\hbar$ et c on trouve

$$\boxed{w = \frac{\hbar\nu^3}{c^2}.} \tag{1.6}$$

Les dimensions de w sont celles d'une énergie par unité de surface, dimensions qui coïncident avec celles que trouve Bel par un calcul dimensionnel direct ([4]).

Nous signalons que si l'on applique la même technique à l'énergie du champ de gravitation définie par intégration du pseudo-tenseur de Møller on trouve identiquement zéro.

2. Nous voulons montrer, maintenant, la conformité de la formule (1.6) avec la théorie de la mesure, en généralisant un procédé qui est classique en électrodynamique quantique. Ce procédé est le suivant : à partir de l'expression de la densité d'énergie du champ électromagnétique

$$\mathbf{w}(\vec{u}) = \frac{1}{2}(\vec{E}^2 + \vec{H}^2) \tag{2.1}$$

et des relations de commutation du champ $F_{\alpha\beta}$, on trouve comme erreur quadratique moyenne de l'énergie totale contenue dans un élément de

volume (cube de côté δl) de l'espace associé à $\vec{u}$, compte tenu des relations d'incertitude de Heisenberg

$$\Delta W(\vec{u}) \geqq \frac{c\hbar}{\delta l} \geqq \hbar\nu.$$

Ceci est d'accord avec le fait que l'énergie du photon est égale à $\hbar\nu$, l'incertitude sur l'énergie totale dans le cube devant être au moins de l'ordre de grandeur d'un quanta.

La densité de super-énergie du champ de gravitation a l'expression suivante ([1]) analogue à (2.1) :

$$w(\vec{u}) = \frac{1}{2}(X_{\alpha\beta}X^{\alpha\beta} + Y_{\alpha\beta}Y^{\alpha\beta}), \tag{2.2}$$

où $X_{\alpha\beta}$ et $Y_{\alpha\beta}$ sont deux tenseurs projection d'espace, relativement à $\vec{u}$, du tenseur de courbure $H_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ et de son tenseur adjoint respectivement. A partir de (2.2) et des relations de commutation des $H_{\alpha\beta,\gamma\delta}$ qui se déduisent de (1.2) et (1.4) on trouve, compte tenu des relations de Heisenberg :

$$\Delta W(\vec{u}) \geqq \frac{\hbar}{c(\delta l)^3} \geqq \frac{\hbar\nu^3}{c^2} \quad (^6)$$

qui est bien d'accord avec (1.6).

3. Si, conformément à (1.6), on définit, en Relativité générale, la super-énergie d'un graviton relative à $\vec{u}$ par

$$w(\vec{u}) = (l^\alpha u_\alpha)^3 \qquad (\hbar = c = 1),$$

$\vec{l}$, étant un champ de vecteurs isotropes tangents aux géodésiques isotropes de la métrique, trajectoires du graviton, on trouve un effet Döppler total de fréquence qui est le même que pour le photon (l'effet Döppler gravitationnel étant aussi le même) et un effet Döppler de super-énergie égal au cube de celui du photon.

Un mémoire contenant ces résultats paraîtra aux Cahiers de Physique.

([1]) L. Bel, *Thèse*, Paris, 1960.
([2]) A. Lichnerowicz, *Ann. di Matem.*, 1960, p. 1-98.
([3]) A. Capella, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2140.
([4]) L. Bel, *Ann. Inst. H. Poincaré*, Paris (sous presse).

([5]) Des quatre scalaires $a(AB, \vec{l})$ deux seulement sont indépendants, car $a(12, \vec{l}) = a(21, \vec{l})$ par raison de symétrie et $a(12, \vec{l}) = -a(22, \vec{l})$ en vertu des équations d'Einstein $H_{\alpha\beta} = 0$. Grâce à ceci le signe du deuxième membre de (1.4) est tel qu'il permet d'interpréter les a et a^* comme opérateurs de création et annihilation respectivement, sans avoir recours à l'introduction d'une métrique indéfinie à la Gupta,

([6]) δl apparaît ici à la puissance trois, tandis que dans la formule analogue pour le photon il apparaît à la puissance un. Ceci tient au fait que le crochet des H contient deux dérivées de plus que celui des F.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Influence de l'amortissement des quasi-particules sur les propriétés d'un supraconducteur.* Note de M[lle] **Odile Betbeder-Matibet** et M. **Philippe Nozières**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous considérons un système supraconducteur uniforme, de volume Ω, décrit par l'hamiltonien

$$H = \sum_{k,s} \xi(k) a_{ks}^{*} a_{ks} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_1+k_2=k'_1+k'_2 \\ s_1, s_2}} V(k_1, k'_1) a_{k_1 s_1}^{*} a_{k_2 s_2}^{*} a_{k'_2 s_2} a_{k'_1 s_1} + \text{Cte},$$

où l'énergie $\xi(k)$ est mesurée à partir du niveau de Fermi. Le potentiel d'interaction $V(k_1, k'_1)$ comprend un terme attractif V_{ph} provenant de l'interaction électron-phonon qui devient négligeable si $|\xi_{k_1} - \xi_{k'_1}| > K\theta_D$ (où θ_D est la température de Debye), un terme répulsif V_{coul} provenant de l'interaction de Coulomb écrantée entre électrons qui ne manifeste aucune dispersion à cette échelle.

On décrira les propriétés du système à l'aide des fonctions de Green ([1]) :

$$F_1(k, t) = \langle \varphi_0 | T a_{ks}(t) a_{ks}^{*}(0) | \varphi_0 \rangle, \qquad F_2(k, t) = \langle \varphi_0 | T a_{k\uparrow}(t) a_{k\downarrow}(0) | \varphi_0 \rangle.$$

Les transformées de Fourier $F_1(k, \omega)$ et $F_2(k, \omega)$ sont données par

$$(1) \qquad \begin{cases} F_1(k, \omega) = \dfrac{\xi(k) + \omega - M_1(k, -\omega)}{D}, \qquad F_2(k, \omega) = -\dfrac{M_2(k, \omega)}{D}, \\ D = [\xi(k) + \omega - M_1(k, -\omega)][\xi(k) - \omega - M_1(k, \omega)] + M_2(k, \omega)^2, \end{cases}$$

où $M_1(k, \omega)$ et $M_2(k, \omega)$ sont les opérateurs de masse du système. Le problème est de calculer M_1, et surtout M_2 qui donne la largeur ε_0 de la bande interdite du supraconducteur.

On peut représenter F_1, F_2, M_1, M_2 à l'aide des diagrammes habituels en théorie des perturbations. L'existence d'une phase condensée a pour effet de permettre le renversement du sens de propagation sur une même ligne. F_1 et F_2 sont donnés respectivement par les diagrammes 1*a* et 1*b*. M_1 et M_2 correspondent à des noyaux irréductibles ayant respectivement une entrée et une sortie, ou deux entrées (*fig.* 1 *c* et 1 *d*). Le nombre de lignes internes dont le sens se renverse est pair pour M_1, impair pour M_2.

Supposons ε_0 petit. Une ligne interne comporte un facteur $F_2(k', \omega')$ qui n'est important que lorsque k' est au voisinage immédiat de la surface de Fermi ($|k' - k_f| v_f \sim \varepsilon_0$). La contribution dominante provient des diagrammes ayant le nombre minimum de lignes « retournées », soit 0 pour M_1 et 1 pour M_2. M_1 est alors égal à sa valeur pour un gaz normal; quant à M_2, il satisfait l'équation graphique de la figure 1 *e*. Γ est l'opérateur

d'interaction pour un gaz normal, F_2 l'unique propagateur « retourné », donné par (1). Il vient ainsi

$$M_2(k, \omega) = \frac{i}{2\pi\Omega} \sum_{k'} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Gamma(k\omega, k'\omega') M_2(k', \omega')\, d\omega'}{G^{-1}(k', \omega')\, G^{-1}(k', -\omega') + M_2(k', \omega')^2}, \tag{2}$$

où $G(k, \omega) = (\xi_k - \omega - M_1)^{-1}$ est le propagateur d'un gaz normal. L'équation intégrale non linéaire (2) détermine M_2, donc ε_0.

Bardeen et Bogoliubov font à ce stade deux approximations :

$$(a) \quad \Gamma(k\omega, k'\omega') = V(k, k'), \qquad (b) \quad M_1(k, \omega) = 0;$$

$M_2 = \Delta(\xi)$ ne dépend alors que de k et satisfait l'équation

$$\Delta(\xi) = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V(\xi, \xi') n(\xi') \Delta(\xi')\, d\xi'}{\sqrt{\xi'^2 + \Delta(\xi')^2}} \quad \text{où} \quad n(\xi) = \frac{1}{2\pi^2} k^2 \frac{d|k|}{d\xi}. \tag{3}$$

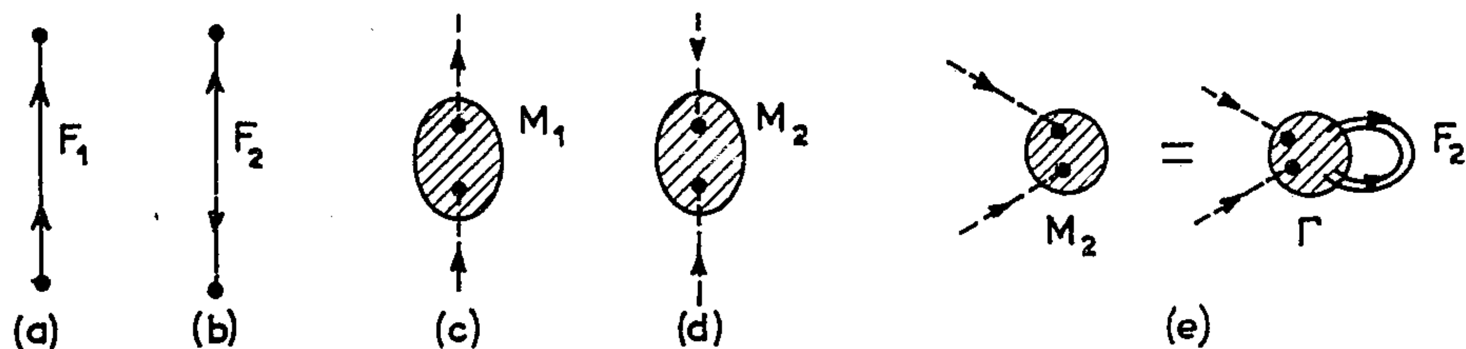


Fig. 1

Solution de Bogoliubov [2]. — On prend pour V_{ph} et V_{coul} deux potentiels séparables en marche d'escalier, tels que

$$n(\xi') V_{ph}(\xi, \xi') = -\rho \quad \text{pour } |\xi| \text{ et } |\xi'| \leqq \tilde{\omega},$$
$$n(\xi') V_{coul}(\xi, \xi') = \rho_c \quad \text{pour } |\xi| \text{ et } |\xi'| \leqq \tilde{E}_f,$$

où $\tilde{\omega} \sim k\theta_D$ et $\tilde{E}_f \sim E_f$ = énergie de Fermi. $\varepsilon_0 = \Delta(0)$ est donné par

$$\operatorname{Log}\left(\frac{2\tilde{\omega}}{\varepsilon_0}\right) = \frac{1}{\rho - \dfrac{\rho_c}{1 + \rho_c \operatorname{Log}\left(\dfrac{\tilde{E}_f}{\tilde{\omega}}\right)}}$$

et le critère de supraconductivité s'écrit

$$\rho - \frac{\rho_c}{1 + \rho_c \operatorname{Log}\left(\dfrac{\tilde{E}_f}{\tilde{\omega}}\right)} > 0.$$

Solution de Bardeen [3]. — Arguant du fait que les quasi-particules éloignées de la surface de Fermi ne participent pas à l'état supraconducteur à cause de leur durée de vie finie, on coupe V_{coul} au même endroit que V_{ph} (remplaçant $\tilde{E}_f$ par $\tilde{\omega}$). Il vient $\operatorname{Log}(2\tilde{\omega}/\varepsilon_0) = 1/(\rho - \rho_c)$.

Le critère de supraconductivité de Bardeen est donc $\rho - \rho_c > 0$.

Pour résoudre ce dilemme, nous prenons pour $G(k, \omega)$ une expression plus réaliste que celle de Bardeen et Bogoliubov, tenant compte de l'amor-

tissement des quasi-particules. Nous conservons l'hypothèse simplificatrice a. Considérons le développement de Lehmann (¹) :

$$(4)\qquad G(k, \omega) = \int_0^{+\infty} d\omega' \left[\frac{A_+(k, \omega')}{\omega' - \omega - i\eta} - \frac{A_-(k, \omega')}{\omega' + \omega - i\eta} \right] \qquad (\eta = +0).$$

Les relations de commutation imposent la condition

$$(5)\qquad \int_0^{+\infty} [A_+(k, \omega') + A_-(k, \omega')]\, d\omega' = 1.$$

Pour que G (k, ω) ait un pôle comportant une partie imaginaire γ_k non nulle, on peut prendre pour A_+ et A_- des formes de Lorentz :

$$(6)\qquad A_+(k, \omega) = \frac{\gamma_k}{\pi[(\omega - \xi_k)^2 + \gamma_k^2]}, \qquad A_-(k, \omega) = \frac{\gamma_k}{\pi[(\omega + \xi_k)^2 + \gamma_k^2]}$$

(5) est bien vérifié. Il vient alors (⁴) :

$$(7)\qquad G(k, \omega) = (\xi_k \mp i\gamma_k - \omega)^{-1} \quad \text{selon que } \omega \text{ est} > 0 \text{ ou} < 0.$$

En tenant compte de (a) et de (6), (2) s'écrit

$$(8)\qquad \Delta(\xi) = \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{V(\xi, \xi')\, n(\xi')\, \Delta(\xi')}{\sqrt{\xi'^2 + \Delta(\xi')^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{\xi'^2 + \Delta(\xi')^2}}{\gamma(\xi')}\, d\xi'.$$

En pratique l'arctg reste très voisin de $\pi/2$ tant que $|\xi'| < E_f$. On retrouve essentiellement le résultat de Bogoliubov.

L'amortissement des quasi-particules n'a donc aucun effet important sur les propriétés supraconductrices du gaz. Ceci semble physiquement assez naturel. En effet, l'état supraconducteur résulte de la résonance d'une paire d'électrons (ou de trous) entre un grand nombre de configurations possibles. La plupart du temps, les paires condensées restent au voisinage du niveau de Fermi : lorsqu'une paire s'aventure dans un état d'énergie $E_f + \xi_k$, elle y reste un temps de l'ordre de $1/\xi_k$. Pour que cet état contribue à la résonance, il suffit qu'il « vive » un temps $1/\gamma_k > 1/\xi_k$: on retrouve qualitativement le résultat (8).

(¹) PH. NOZIÈRES, *Le problème à N corps*, cours polycopié (3ᵉ cycle de Physique des Solides, Paris).

(²) N. N. BOGOLIUBOV, V. V. TOLMACHEV et D. V. SHIRKOV, *A new method in the theory of superconductivity*, 1958.

(³) J. BARDEEN, L. N. COOPER et J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 162.

(⁴) On peut donner à G (k, ω) une forme plus générale que (7) en prenant pour A_+ et A_- la somme de deux pics de la forme (6). L'un correspond physiquement à l'excitation élémentaire (ξ_k, γ_k), l'autre, beaucoup plus large, donne à G une partie incohérente et un résidu $\alpha \neq 1$ au pôle (ξ_k, γ_k). (8) doit être remplacé par

$$\Delta(\xi) = \frac{-1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha^2 V(\xi, \xi')\, n(\xi')\, \Delta(\xi')}{\sqrt{\xi'^2 + \alpha^2 \Delta(\xi')^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{\xi'^2 + \alpha^2 \Delta(\xi')^2}}{\gamma(\xi')}\, d\xi'.$$

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la représentation pentadimensionnelle des particules de spin* 2, 1 *et* 0. Note de Mlle **Sylvie Lederer**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un principe variationnel fournit dans un espace euclidien à cinq dimensions, des équations formellement identiques aux équations quadridimensionnelles de la particule de spin 2, qu'on en déduit effectivement [1]. L'approximation linéaire des équations de la théorie de Jordan-Thiry permet d'interpréter le champ de tenseurs symétriques introduit.

1.*a*. Soit γ_{MN} (M, N = 1, ..., 5) le tenseur métrique de la variété riemannienne pentadimensionnelle V'_5, dans un système de coordonnées adaptées ($x^4 = ct$). On suppose V'_5 portée par une variété minkowskienne V_5, de métrique η_{MN} (— — — + —); on pose

$$\gamma_{MN} = \eta_{MN} + k_{MN}, \tag{1_5}$$

où k_{MN} est un tenseur de V_5, supposé petit. On a ainsi $\partial_5 k_{MN} = 0$ et $k_{MN} = k_{NM}$. En choisissant dans V'_5 des coordonnées isothermes, on a la condition approchée

$$\partial^M k_{MN} - \frac{1}{2}\partial_N k = 0 \qquad (k \equiv \eta^{MN} k_{MN}) \tag{2_5}$$

et les parties principales des tenseurs de courbure et de Ricci sont respectivement :

$$H_{MN,\,PQ} \equiv -\frac{1}{2}\overline{\sum}\partial_{MP} k_{NQ} \qquad \left(\overline{\sum_{MPNQ}} \equiv 4 \bigwedge_{MN} \bigwedge_{PQ}\right) \quad \text{et} \quad -\frac{1}{2}\partial^N \partial_N k_{MP}. \tag{3_5}$$

On adopte l'équation d'Einstein approchée avec terme de masse

$$\partial^N \partial_N k_{MP} + \mu^2 k_{MP} = 0 \qquad (\mu^2 \neq 0). \tag{4_5}$$

b. Le potentiel et le champ électromagnétiques, définis dans V'_5 par

$$\varphi_\mu = \frac{\gamma_{5\mu}}{\gamma_{55}} \quad (\mu, \nu = 1, \ldots, 4), \qquad \varphi_{\mu\nu} = \partial_\mu \varphi_\nu - \partial_\nu \varphi_\mu$$

s'écrivent, en première approximation

$$\varphi_\mu = -k_{5\mu}, \qquad \varphi_{\mu\nu} = -(\partial_\mu k_{5\nu} - \partial_\nu k_{5\mu}). \tag{5}$$

(2_5) et (4_5) contiennent respectivement la condition de Lorentz et l'équation de Maxwell approchées

$$\partial^\mu k_{5\mu} = 0, \qquad \partial^\nu \partial_\nu k_{5\mu} + \mu^2 k_{5\mu} = 0. \tag{6}$$

c. L'espace-temps riemannien V'_4 a pour métrique

$$g_{\mu\nu} = \sqrt{|\gamma_{55}|}\left(\gamma_{\mu\nu} - \frac{\gamma_{\mu 5}\gamma_{5\nu}}{\gamma_{55}}\right)$$

et, à l'approximation faite

$$(1_4) \qquad g_{\mu\nu} = \eta_{\mu\nu} + h_{\mu\nu} \qquad \text{où} \quad h_{\mu\nu} = k_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\eta_{\mu\nu} k_{55}.$$

Les relations (2_5), (3_5), (4_5) entraînent dans l'espace-temps minkowskien V_4, des relations (2_4), (3_4), (4_4) analogues, écrites avec le tenseur $h_{\mu\nu}$ et des indices grecs.

2.*a*. On considère d'autre part, dans V_5, un champ de tenseurs symétriques Φ_{AB}, auquel on associe le champ $\Phi_{[MN]P} = -(\partial_M \Phi_{NP} - \partial_N \Phi_{MP})$, et tel que $\partial_5 \Phi_{AB} = 0$. Le principe variationnel :

$$\delta \int (\eta^{AM}\eta^{BN}\eta^{PQ}\Phi_{[AB]P}\Phi_{[MN]Q} - 2\mu^2 \eta^{AM}\eta^{BN}\Phi_{AB}\Phi_{MN})\, d\tau = 0$$

pour des variations $\delta\Phi_{AB}$ nulles aux limites du domaine d'intégration, se traduit par $\partial^B \Phi_{[BA]M} = \mu^2 \Phi_{AM}$. On a donc le système (en posant la troisième équation)

$$S^{(5)}\begin{cases} \partial_M \Phi_{PQ} - \partial_P \Phi_{MQ} = -\Phi_{[MP]Q}, \\ \partial^P \Phi_{[PM]N} = \mu^2 \Phi_{MN}, \\ \partial_P \Phi_{[QM]N} - \partial_N \Phi_{[QM]P} = \Phi_{([PN][QM])}. \end{cases}$$

b. Ces équations ont été proposées, par une autre voie, par G. Petiau [2], qui adopte la condition $\Phi^{(0)} \equiv \eta^{MN}\Phi_{MN} = 0$. On n'introduira pas ici cette restriction : en effet, si l'on pose

$$\Phi_{MN} = \frac{1}{4}\left(\eta_{MN}\Phi^{(0)} + \frac{1}{\mu^2}\partial_{MN}\Phi^{(0)}\right) + \Phi^{(2)}_{MN},$$

on constate que la trace se sépare, et l'on obtient deux systèmes irréductibles, avec $\eta^{MN}\Phi^{(2)}_{MN} = 0$:

$$S_0^{(5)}\begin{cases} \partial_M \Phi^{(0)} = -\Phi^{(0)}_M, \\ \partial^M \Phi^{(0)}_M = \mu^2 \Phi^{(0)}, \\ \partial_M \Phi^{(0)}_P = \partial_P \Phi^{(0)}_M = \Phi^{(0)}_{MP}; \end{cases} \qquad S_2^{(5)}\begin{cases} \partial_M \Phi^{(2)}_{PQ} - \partial_P \Phi^{(2)}_{MQ} = -\Phi^{(2)}_{[MP]Q}, \\ \partial^P \Phi^{(2)}_{[PM]N} = \mu^2 \Phi^{(2)}_{MN}, \\ \partial_P \Phi^{(2)}_{[QM]N} - \partial_N \Phi^{(2)}_{[QM]P} = \Phi^{(2)}_{([PN][QM])}. \end{cases}$$

c. a étant un paramètre arbitraire, si l'on pose [3]

$$(7_5) \qquad k_{MN} \equiv \Phi_{MN} + \frac{a}{\mu^2}\partial_{MN}\Phi^{(0)} - \frac{1+a}{3}\eta_{MN}\Phi^{(0)},$$

on peut écrire $S^{(5)}$ sous la forme

$$S^{(5')}\begin{cases} \partial_M k_{NQ} - \partial_N k_{MQ} = -\Phi_{[MN]Q} - \frac{1+a}{3}(\eta_{NQ}\partial_M \Phi^{(0)} - \eta_{MQ}\partial_N \Phi^{(0)}), \\ (8_5) \quad \partial^M k_{MN} - \frac{1}{2}\partial_N k = 0, \\ (9_5) \quad \partial^M \partial_M k_{NQ} + \mu^2 k_{NQ} = 0, \\ (10_5) \quad -\overline{\sum}\partial_{PQ} k_{NM} = \Phi_{([PN][QM])} + \frac{1+a}{3}\overline{\sum}\eta_{MN}\partial_{PQ}\Phi^{(0)}. \end{cases}$$

d. On constate que les équations $S_0^{(5)}$ et $S_2^{(5)}$ sont formellement identiques à celles des particules de spin o et 2 dans V_4, et que le système $S^{(5)}$ dont elles sont issues, s'interprète en rapprochant (7_5), (8_5), (9_5), (10_5) de (1_5), (2_5), (4_5), (3_5).

3.*a.* Dans V_4, α étant un paramètre, on définit encore le tenseur

$$\Psi_{\mu\nu} = \Phi_{\mu\nu} + \frac{a-\alpha}{1+3\alpha}\left(\eta_{\mu\nu}\Phi^{(0)} + \frac{1}{\mu^2}\partial_{\mu\nu}\Phi^{(0)}\right) - \frac{\alpha}{1+3\alpha}\left(\eta_{\mu\nu}\Phi_{55} + \frac{1}{\mu^2}\partial_{\mu\nu}\Phi_{55}\right).$$

On peut alors écrire un système $S^{(4)}$ identique à $S^{(5)}$, où Φ est remplacé par Ψ, et où tous les indices sont grecs. Comme $S^{(5)}$ précédemment, $S^{(4)}$ se sépare en deux systèmes, $S_0^{(4)}$ et $S_2^{(4)}$, dont l'un ne contient que $\Psi^{(0)} \equiv \eta^{\mu\nu}\Psi_{\mu\nu}$, et l'autre un tenseur $\Psi_{\mu\nu}^{(2)}$ de trace nulle.

b. On déduit aussi de $S^{(5)}$ le système suivant (où l'on peut remplacer $\Phi_{\mu 5}$ par $k_{\mu 5}$) :

$$S_1^{(4)}\begin{cases} (11)\begin{cases} \partial_\mu\Phi_{\nu 5} - \partial_\nu\Phi_{\mu 5} = -\Phi_{[\mu\nu]5}, \\ \partial_\mu\Phi_{5\nu} = -\Phi_{[\mu 5]\nu}; \end{cases} \\ (12)\begin{cases} \partial^\nu\Phi_{[\nu\mu]5} = \mu^2\Phi_{\mu 5} \\ \partial_\rho\Phi_{[\mu\nu]5} = \Phi_{([\rho 5][\mu\nu])}. \end{cases} \end{cases} \qquad (\text{d'où } \partial^\mu\Phi_{\mu 5} = 0),$$

c. Enfin, si l'on pose

$$(7_4) \qquad h_{\mu\nu} \equiv \Psi_{\mu\nu} + \frac{\alpha}{\mu^2}\partial_{\mu\nu}\Psi^{(0)} - \frac{1+\alpha}{2}\eta_{\mu\nu}\Psi^{(0)},$$

$S^{(4)}$ donne un système $S^{(4')}$ analogue à $S^{(5')}$, k étant remplacé par h, les indices latins par des indices grecs.

4. On constate finalement que $S^{(5)}$ entraîne effectivement les équations $S_2^{(4)}$, $S_1^{(4)}$, $S_0^{(4)}$, des particules de spin 2, 1, 0 dans un espace minkowskien V_4; que ces équations peuvent être interprétées, en rapprochant (7_4), (8_4), (9_4), (10_4), (11), (12), de (1_4), (2_4), (4_4), (3_4), (5), (6), comme le résultat de la retranscription à l'approximation quasi minkowskienne, d'une théorie pentadimensionnelle à 15 variables de champ.

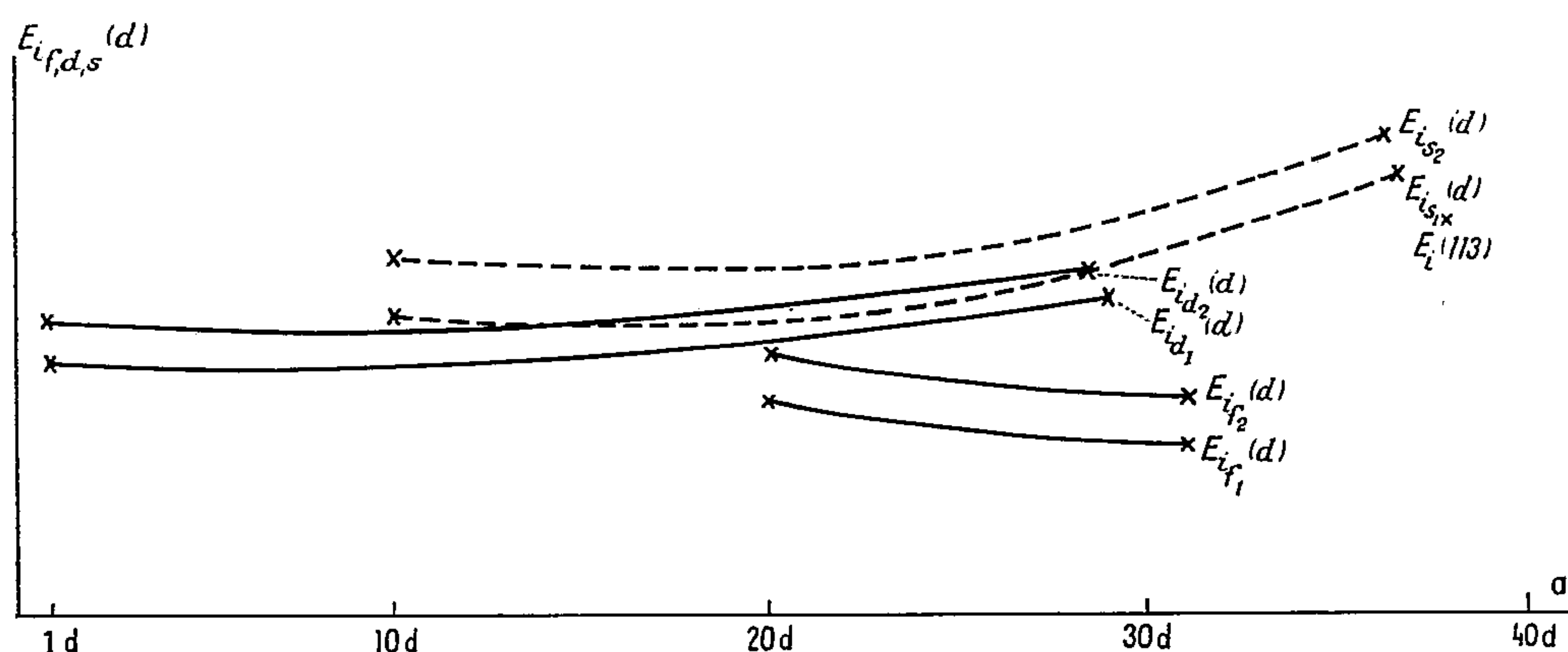
(1) M.-A. TONNELAT, *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 158.

(2) G. PETIAU, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 1126.

(3) La forme (7_5) est la forme la plus générale qui vérifie (8_5); en prenant $a = -1$, on aurait la généralisation à V_5 du cas ordinairement considéré dans V_4.

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Première énergie d'ionisation des éléments de la matière caractérisés par leurs électrons f, d, s des couches internes* (3 *à* 7). Note (*) de Mlle **Rose Aynard**, présentée par M. Louis de Broglie.

En appliquant ici la même méthode que j'ai utilisée lors de ma Note précédente concernant les éléments de la matière caractérisés par leurs électrons s et p des couches externes (1 à 7) (1), je considère les courbes que j'avais établies antérieurement et relatives aux rayons des éléments de la matière en fonction de leurs électrons f, d, s des couches internes (3 à 7) (2). Ces courbes obtenues étaient d'allure parabolique. Étant donné mes considérations précédentes, je dois obtenir également pour les énergies d'ionisation de ces mêmes éléments, des courbes d'allure parabolique mais de courbure opposée par le sommet.



En prenant pour abscisses les couches des électrons d (début du remplissage ou saturation) auxquelles je fais correspondre chaque série d'éléments croissants, soit par leurs électrons f, d ou s des couches internes, j'obtiens trois sortes de courbes d'allure parabolique mais de courbures différentes selon les trois cas des éléments croissants en fonction de leurs électrons f, d ou s des couches internes de 3 à 7.

En ajustant les valeurs des constantes de ces fonctions, soit

$$E_{i f,d,s}(d) = A + B(d - C)^2$$

sur les données expérimentales (Landolt, 1950), tout en ne considérant qu'une valeur moyenne commune pour les numéros atomiques dont les énergies d'ionisation ont des valeurs très voisines, ceci pour simplifier le

calcul des fonctions et le tracé des courbes, j'obtiens les fonctions et courbes suivantes, en électrons-volts :

$$E_{if_1}(d) = 27\ \frac{\sqrt[3]{4}}{10} + \frac{(d-35)^2}{167,2}\ \text{eV},$$

$$E_{if_2}(d) = 27\ \frac{\sqrt[2]{4}}{10} + \frac{(d-35)^2}{174,1}\ \text{eV};$$

$$E_{id_1}(d) = 27\ \frac{\mathrm{Le}\,4}{10} + \frac{(d-8,63)^2}{263}\ \text{eV},$$

$$E_{id_2}(d) = 27\ \frac{\mathrm{Le}\,11}{10} + \frac{(d-8,66)^2}{286}\ \text{eV};$$

$$E_{is_1}(d) = 27\ \frac{\sqrt[3]{21}}{10} + \frac{(d-15,78)^2}{111,1}\ \text{eV},$$

$$E_{is_2}(d) = 27\ \frac{\sqrt[2]{11}}{10} + \frac{(d-17,2)^2}{110}\ \text{eV}.$$

TABLEAU I.

Z.	$d\nearrow$ couche.	*d*.	$E_{id_1}(d)$.	E_i (moy. exp.).
21 à 24....	3	1	6,7	6,7
39 à 42....	4	11	6,5	6,5
71 à 74....	5	29	8,05	8,05

Z.	$d\nearrow$ couche.	*d*.	$E_{id_2}(d)$.	E_i (moy. exp.).
25 à 28...	3	1	7,7	7,7
43 à 46...	4	11	7,5	7,5
75 à 78...	5	29	8,9	8,9

Z.	$s\nearrow$ couche.	*d*.	$E_{is_1}(d)$.	E_i (moy. exp.).
29.......	4	10	7,75	7,72
47.......	5	20	7,60	7,58
79.......	6	30	9,27	9,23
111.......	7	36	11,12	-

Z.	$s\nearrow$ couche.	*d*.	$E_{is_2}(d)$.	E_i (moy. exp.).
30......	4	10	9,40	9,39
48......	5	20	9,00	8,99
80......	6	30	10,40	10,4
112......	7	36	12,14	-

Z.	$f\nearrow$ couche.	*d*.	$E_{if_1}(d)$.	E_i (moy. exp.).
57 à 64....	4	20	5,6	5,6
90 à 96....	5	31	4,35	4,?

Z.	$f\nearrow$ couche.	*d*.	$E_{if_2}(d)$.	E_i (moy. exp.).
65 à 70..	4	20	6,7	6,6
97 à 102...	5	31	5,5	-

Remarque. — Comme pour les fonctions paramétrées $E_i(s, p)$ de ma Note précédente, on peut écrire les fonctions $E_{if,s,d}(d)$ des couches internes sous la forme

$$E_{if,s,d}(d) = R_i\,\frac{A}{10} + B(d-C)^2\ \text{eV}$$

avec

$$R_i = 27\,\text{eV} = \frac{me^4}{h^2};$$

$R_i = 27$ eV est la constante d'ionisation pour tous les éléments de la matière du nº 1 au nº atomique 113.

On obtient la valeur de l'énergie d'ionisation du nº 113 à l'intersection de la moyenne des courbes $E_{is}(d)$ et $E_{id}(d)$ et $d = 37$, soit

$$E_i(37)\ (\text{n}^\circ\ 113) = 10,5\ \text{environ eV}.$$

(*) Séance du 15 mai 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3568.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2804.

CALORIMÉTRIE. — *Mesure des chaleurs spécifiques vraies au microcalorimètre.* Note (*) de MM. **Édouard Calvet** et **Nicolas Tikhomiroff**, présentée par M. Georges Champetier.

On chauffe (ou refroidit) la cellule-laboratoire du microcalorimètre par effet Peltier. C'est un excellent moyen de rendre la température uniforme dans cette cellule et cela permet d'évaluer correctement sa température rapportée à celle du bloc calorimétrique. D'autre part la quantité de chaleur emmagasinée par l'échantillon peut être évaluée avec précision.

La détermination d'une chaleur spécifique c nécessite la mesure d'une quantité de chaleur q et de la variation de température correspondante

$$q = mc\theta, \tag{1}$$

m, masse du corps considéré.

Le microcalorimètre permet d'évaluer aisément, et avec précision, par simple intégration du thermogramme enregistré, de petites quantités de chaleur q, mais plus difficilement la variation de température θ. La connaissance de celle-ci suppose à chaque instant, l'uniformité des températures dans la cellule, ce qui n'a pas lieu dans nos microcalorimètres, où l'agitation n'est pas assurée. Il a donc fallu trouver le moyen d'uniformiser la température sans agitation.

A. *Emploi de l'effet Peltier en régime permanent pour réaliser l'uniformité des températures dans tout le volume limité par les soudures internes des thermocouples.* — Nous avons profité de l'existence des deux piles thermoélectriques qui relient les enceintes interne et externe de nos éléments microcalorimétriques. Ces deux piles thermoélectriques ont leurs soudures équiréparties autour de l'enceinte interne. Dans ces conditions, le cylindre constitué par l'ensemble des soudures internes est à une température uniforme lorsque l'une des deux piles reçoit l'effet Peltier.

En régime permanent, tout l'intérieur de cette enveloppe cylindrique des soudures est à température uniforme. Ceci parce que les thermocouples entourent la cellule de manière quasi totale (sauf la base supérieure fermée par un bouchon isolant thermique) et qu'aucun flux de chaleur ne pénètre dans la cellule en régime permanent. La température d'équilibre obtenue avec un même effet Peltier est indépendante de la nature et de la masse du contenu de la cellule. On choisira les deux régimes permanents correspondant à un effet Peltier nul et à un effet Peltier connu et constant pour définir la variation de température θ.

B. *L'emploi de l'effet Peltier en régime permanent permet aussi d'uniformiser très sensiblement la température de l'espace compris entre les soudures externes et le bloc métallique contenant les éléments calorimétriques.* — Lorsque le régime permanent est établi, toute la quantité de chaleur produite par effet Peltier au niveau de l'enceinte interne est conduite vers l'enceinte

externe et, au niveau des soudures externes où se produit le même effet thermique mais de signe contraire, les deux effets s'annulent et aucun flux ne sort de l'élément calorimétrique. En réalité, l'effet Peltier est accompagné d'un effet Joule; celui-ci devient négligeable si l'intensité du courant Peltier est très faible (de l'ordre de 100 à 500 μA).

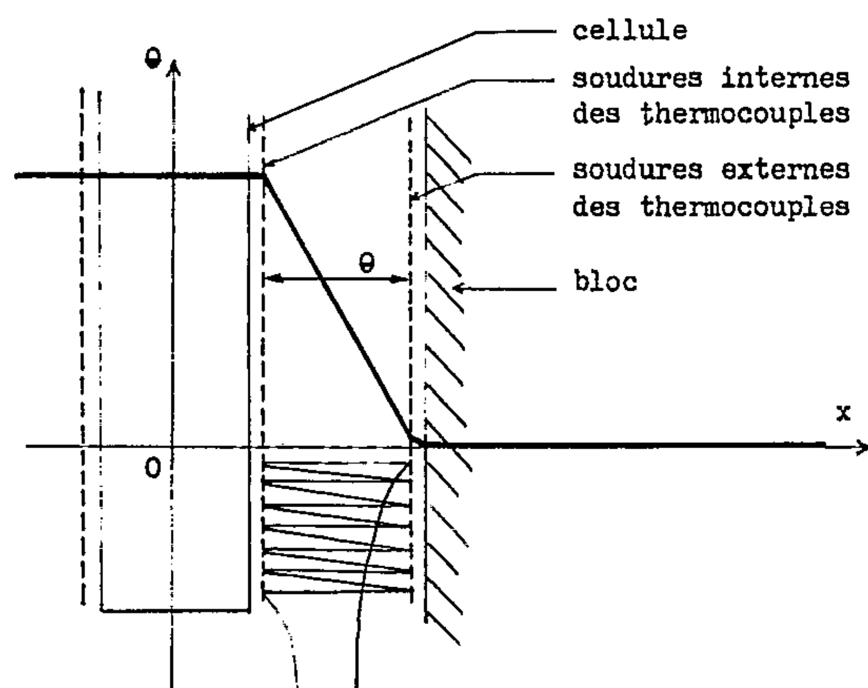


Fig. 1. — Répartition des températures à l'intérieur d'un élément microcalorimétrique par rapport à celle du bloc calorimétrique pris comme zéro.

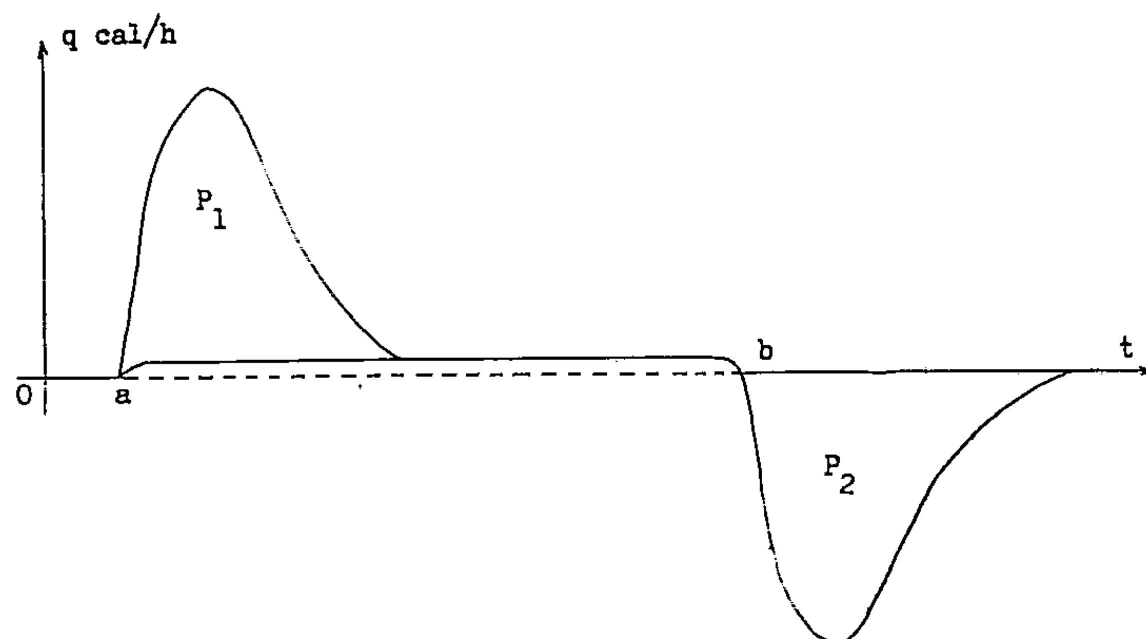


Fig. 2. — Thermogramme relatif à l'établissement simultané (et à la rupture) d'un même effet Peltier dans les deux éléments microcalorimétriques jumelés; l'un contenant l'échantillon et l'autre vide.

Mesure de la différence de température θ entre l'échantillon et le bloc métallique. — On peut mesurer θ de deux façons :

1° *Emploi d'un corps étalon.* — Lorsqu'on introduit un corps quelconque de masse m et de chaleur spécifique c dans la cellule laboratoire de capacité calorifique γ, la quantité de chaleur q nécessaire pour faire varier la température de l'ensemble de θ est $q = m\,c\,\theta + \gamma\theta$.

Faisons varier la masse m du corps introduit dans la cellule, la valeur obtenue pour q en fonction de m sera représentée par une droite de pente $c\theta$ et d'ordonnée à l'origine $\gamma\theta$.

L'emploi d'un corps étalon, tel que l'eau, pour lequel c est connu, fournit donc θ. L'opération effectuée avec le corps étudié et avec le même effet Peltier (donc fournissant la même valeur de θ) donnera l'inconnue c.

2° *Détermination absolue de* θ. — Les considérations précédentes montrent que la différence de température θ mesurée par les thermocouples détecteurs est identique à la différence de température entre la cellule-laboratoire et le bloc métallique contenant les éléments calorimétriques, dans le seul cas d'un chauffage par effet Peltier (en négligeant l'effet Joule accompagnant l'effet Peltier).

La mesure de θ se déduit de la déviation galvanométrique Δ:

$$\Delta = \frac{n\varepsilon\theta}{R} s,$$

où n, nombre de couples; ε, pouvoir thermoélectrique; R, résistance totale du circuit; s, sensibilité du galvanomètre.

Mesure de la quantité de chaleur q emmagasinée par l'échantillon porté a une température supérieure de θ a celle du bloc. — On couple en série les piles thermoélectriques Peltier des deux éléments jumelés, les deux cellules étant vides. Si ces deux piles étaient rigoureusement identiques, le passage du courant Peltier produirait les mêmes effets thermiques dans les deux éléments jumelés et les piles thermoélectriques détectrices (toujours associées en opposition) n'indiqueraient aucune différence de température entre les cellules jumelées. Si elles ne sont pas rigoureusement identiques, il apparaît une petite déviation du zéro expérimental (*fig.* 2, portion *ab*).

Plaçons maintenant l'échantillon à étudier de masse m dans l'une des deux cellules : la production de l'effet Peltier se manifeste par l'enregistrement de la partie P_1 du thermogramme (*fig.* 2) et la suppression de cet effet Peltier par celui de la partie P_2. Les aires P_1 et P_2 sont identiques et mesurent avec une très bonne précision la quantité de chaleur q emmagasinée par l'échantillon lorsqu'il est porté à une température dépassant de θ celle du bloc.

La relation (1) donne la chaleur spécifique vraie c.

Le microcalorimètre permettant des mesures de longues durées, la méthode s'applique à la détermination des chaleurs spécifiques de substances très mauvaises conductrices de la chaleur (isolants thermiques, plastiques, etc.) qui se mettent très lentement en équilibre thermique.

(*) Séance du 12 juin 1961.

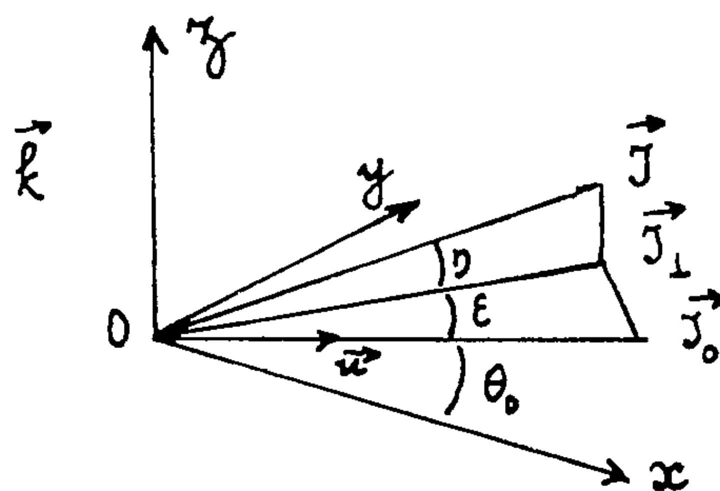
(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogénèse, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

MAGNÉTISME. — *Facteur de transmission d'une paroi de Bloch pour des ondes de spin de vecteur d'onde normal à la paroi.* Note (*) de M[lle] **Françoise Boutron**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans un ferromagnétique, lorsque la densité d'énergie d'anisotropie est de la forme $E = K \sin^2 \alpha$, l'étude de la propagation des ondes de spin de faible énergie à travers une paroi de Bloch, conduit à une équation de Schrödinger à une dimension, dans laquelle figure un puits de potentiel qui a la propriété remarquable d'être complètement transparent quelle que soit l'énergie de l'onde incidente.

1. Origine physique du problème. — *Notations.* — On considère une paroi de Bloch à 180°, dans un cristal ferromagnétique infini. Le plan xOy est parallèle à la paroi, l'axe Oz lui est perpendiculaire. On suppose qu'en tout point les propriétés du milieu (traité comme un milieu continu) ne dépendent que de la variable z. En l'absence de perturbation la densité d'aimantation $\vec{\mathcal{J}}_0$ est en tout point parallèle au plan xOy. On pose $(\overrightarrow{Ox}, \vec{\mathcal{J}}_0) = \theta_0 . \theta_0$ varie de o à π quand on traverse la paroi dans le sens des z croissants. En présence d'une perturbation la densité d'aimantation subit une petite déflexion : $\vec{\mathcal{J}}_0 \to \vec{\mathcal{J}}$. Soient $\vec{\mathcal{J}}_\perp$ la composante de $\vec{\mathcal{J}}$ parallèle au plan xOy, $\vec{u}$ le vecteur unité de $\vec{\mathcal{J}}_0$, $\vec{k}$ celui de Oz, $\vec{v}$ tel que le trièdre $\vec{u}.\vec{v}.\vec{k}$. soit direct. On posera

$$(\vec{\mathcal{J}}_0, \vec{\mathcal{J}}_\perp) = \varepsilon \quad \text{compté positivement autour de } \vec{k},$$
$$(\vec{\mathcal{J}}_\perp, \vec{\mathcal{J}}) = \eta \quad \text{compté positivement autour de } -\vec{v},$$
$$(\overrightarrow{Ox}, \vec{\mathcal{J}}) = \alpha, \qquad \theta = \theta_0 + \varepsilon.$$



Bilan des énergies mises en jeu dans le problème. — On néglige tout amortissement. On suppose que la densité d'énergie d'anisotropie est de la forme (symétrie uniaxe)

$$E = F(\alpha) = K \sin^2 \alpha, \qquad (K \sim 10^5 \text{ C.G.S.}). \tag{1}$$

Dans le problème interviennent également la densité d'énergie d'échange et la densité d'énergie associée au champ démagnétisant local

$\left(\operatorname{div} \vec{H} = -4\pi \operatorname{div} \vec{\mathcal{I}}\right)$, respectivement

(2) $$E = A\left[\left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)^2 + \cos^2\eta\left(\frac{\partial\eta}{\partial z}\right)^2\right] \qquad (A \sim 10^{-6}\ \text{C.G.S.}),$$

(3) $$E = 2\pi\mathcal{I}^2\eta^2 \qquad (\mathcal{I} \sim 1400\ \text{C.G.S.}).$$

Équations de mouvement. — Écartée de sa position d'équilibre $\vec{\mathcal{I}}_0$ ($\varepsilon = \eta = 0$), de quantités ε et η infiniment petites, l'aimantation obéit aux équations

(4) $$\frac{\partial\eta}{\partial t} = +\gamma H_\theta = +\frac{\gamma}{\mathcal{I}}\left[-\left(\frac{dF(\theta)}{d\theta}\right)_0 + 2A\frac{d^2\theta_0}{dz^2} - \varepsilon\left(\frac{d^2F(\theta)}{dz^2}\right)_0 + 2A\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial z^2}\right],$$

(5) $$\frac{\partial\varepsilon}{\partial t} = -\gamma H_\eta = -\frac{\gamma}{\mathcal{I}}\left[-4\pi\mathcal{I}^2\eta + 2A\frac{\partial^2\eta}{\partial z^2}\right]$$

dans lesquelles $H_\theta\vec{\nu}$ et $\vec{H}_\eta\vec{k}$ sont les composantes d'un champ efficace $\vec{H}$.

Les équations (4) et (5) permettent de retrouver la forme de la paroi ($\varepsilon = \eta = 0$)

(6) $$-\left(\frac{dF(\theta)}{d\theta}\right)_0 + 2A\frac{d^2\theta_0}{dz^2} = 0, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{d\theta_0}{dz} = \frac{1}{\sqrt{A}}\sqrt{F(\theta_0)}\ .$$

(7) $$\text{soit ici} \qquad \frac{d\theta_0}{dz} = (K/A)^{1/2}\sin\theta_0, \qquad \text{d'où} \qquad \operatorname{tg}\frac{\theta_0}{2} = \exp\left[(K/A)^{1/2}z\right].$$

On caractérise l'épaisseur de la paroi par la quantité

$$\delta = 4(K/A)^{-1/2} \sim 10^{-5}\ \text{cm}.$$

Équations de propagation des ondes de spin. — Considérons des ondes de spin dont le *vecteur de propagation est parallèle à* Oz. Hors de la paroi $\varepsilon = \varepsilon_0 \exp i(kz - \omega t)$, $\eta = \eta_0 \exp i(kz - \omega t)$. Dans l'équation (5) nous négligerons $2A\,\partial^2\eta/\partial z^2$ devant $-4\pi\mathcal{I}^2\eta$: les équations obtenues n'auront donc de signification pour le problème physique qui nous intéresse que pour des longueurs d'onde $\lambda \geq 2.10^{-6}\ \text{cm} \sim \delta/5$. Posons donc $\omega_a = 2K\gamma/\mathcal{I}$, $\omega_{ex}a^2 = 2A\gamma/\mathcal{I}$, $\omega_M = 4\pi\gamma\mathcal{I}$, $h^2 = K/A = 16/\delta^2$, et remarquons que, hors de la paroi, l'énergie $\hbar\omega$ d'une onde de spin de vecteur d'onde k est telle que $\omega^2 = \omega_M(\omega_a + \omega_{ex}a^2k^2)$ donc $k^2 = (\omega^2 - \omega_a\omega_M)/\omega_M\omega_{ex}a^2$.

Les équations (4), (5), (6), (7) conduisent à

(8) $$\omega_M\eta = -i\omega\varepsilon,$$

(9) $$-\frac{\omega^2}{\omega_M}\varepsilon = \frac{\gamma}{\mathcal{I}}\left[-\left(\frac{d^2F(\theta)}{d\theta^2}\right)_0\varepsilon + 2A\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial z^2}\right] = \left[-\omega_a\cos 2\theta_0(z) + \omega_{ex}a^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\varepsilon.$$

L'équation (9) peut encore être mise sous la forme

(10) $$k^2\varepsilon = \left\{2h^2[\operatorname{th}^2(hz) - 1] - \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right\}\varepsilon\ .$$

qui, si l'on pose $E = k^2$, en permettant à k^2 de prendre des valeurs négatives, est celle d'une équation de Schrödinger en présence du puits de potentiel

(11) $$V(z) = 2h^2[\text{th}^2(hz) - 1].$$

2. Résolution de l'équation de Schrödinger (10). — Posons $u = -th(hz)$. L'équation (10) devient une équation différentielle de Legendre :

(12) $$(1-u^2)\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u^2} - 2u\frac{\partial \varepsilon}{\partial u} + \varepsilon\left\{1(1+1) + \frac{k^2}{h^2(1-u^2)}\right\} = 0.$$

La résolution mathématique de cette équation ([1]) montre que :

1° Lorsque $k^2/h^2 \leqq 0$ les seules solutions régulières et à dérivées régulières sont obtenues pour :

a. $k^2/h^2 = -1$, $\varepsilon \propto P_1^1(u) = -(1-u^2)^{1/2}$ (état lié);

b. $k^2/h^2 = 0$, $\varepsilon \propto P_1^0(u) = u$ (premier état libre).

2° Toutes les valeurs positives de k^2/h^2 sont valeurs propres. A chacune d'elles correspondent deux fonctions propres $\mathfrak{T}_1^{\mu}$ et $\mathfrak{T}_1^{-\mu}$ (avec $\mu = i\,k/h$)

(13) $$\mathfrak{T}_1^{-\mu}(u) = \frac{1}{(\mu+1)\,\Gamma(\mu+1)}\left(\frac{1-u}{1+u}\right)^{\frac{\mu}{2}}(\mu+u).$$

(14) $$\text{D'où} \qquad \varepsilon \propto \left(\frac{\mu+u}{\mu+1}\right)\exp ikz \quad \text{(état libre)}.$$

Quand on traverse le puits de potentiel dans le sens des z croissants, u varie de $+1$ à -1. On voit que l'onde ne subit qu'un *déphasage* φ qui en posant $\chi = k/h$ s'écrit : $\varphi = \text{Arc tg}(-2\chi/(1-\chi^2))$ et varie de π à 0 quand k croît de 0 à $\infty[\text{tg}(\varphi/2) = 1/\chi = h/k$, $\varphi = +\pi/2$ pour $k = h]$. Le puits de potentiel défini par l'équation (11) est donc parfaitement transparent quelle que soit l'énergie de l'onde incidente.

3. Application au passage des ondes de spin a travers la paroi de Bloch. — 1° *Dans l'état lié* (1 *a*) : $\varepsilon \propto \sin\theta_0(z)$, $\omega^2 = 0$.

On peut assimiler cette solution à un déplacement en bloc de la paroi.

2° *Etats libres*. — Le premier état libre (1 *b*) ($k = 0$, mode uniforme) est tel que : $\varepsilon \propto \cos\theta_0(z)$, $\omega^2 = \omega_a\omega_M$.

Pour les autres états libres :

$$\varepsilon \propto \frac{\cos\theta_0(z) + ik/(K/A)^{1/2}}{1 + ik/(K/A)^{1/2}}\exp ikz \qquad \text{et} \qquad \omega^2 = \omega_A\,\omega_M + \omega_{ex}\,a^2k^2.$$

Remarquons que, dans un cristal fini, l'existence d'un champ démagnétisant macroscopique a pour effet d'augmenter appréciablement la fréquence de l'état lié et considérablement la fréquence des états libres de petit k.

(*) Séance du 6 juin 1961.

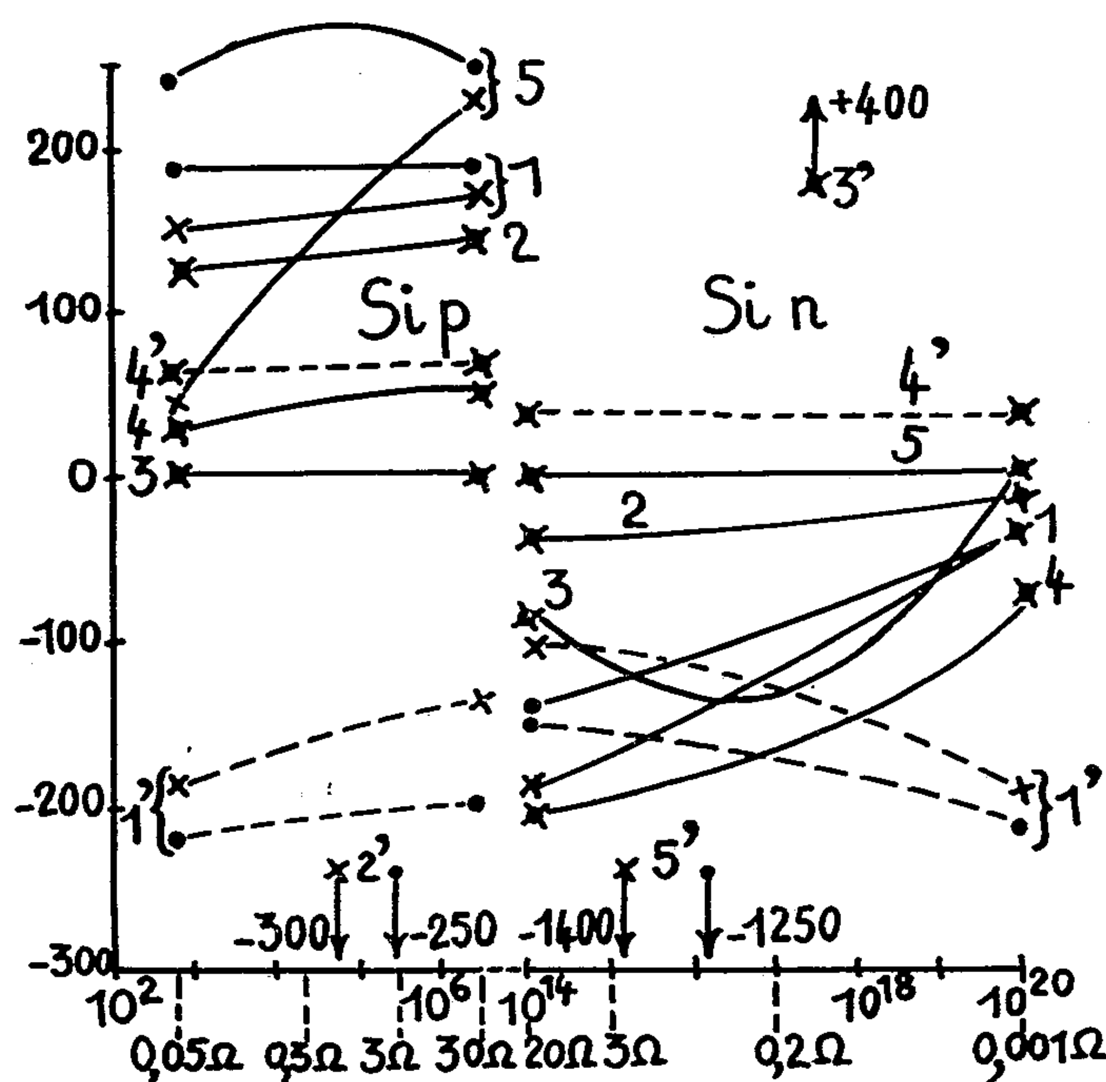
([1]) Erdelyi, Magnus, Oberhettinger et Tricomi, *Higher transcendental Functions*, 1, p. 121, 143 et 148.

Note ajoutée aux épreuves : Ce même puits de potentiel a déjà été signalé dans le cadre d'une étude sur les diélectriques par I. Kay et H. E. Moses (*J. of Applied Physics*, vol. 27, n° 12, p. 1503, déc. 1956.)

ÉLECTRONIQUE. — *Contribution à l'étude potentiométrique d'une électrode de silicium.* Note (*) de M. **Georges Feuillade**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On considère l'application de la théorie exposée dans [1]. L'étude des variations de δV_0, sur Si et Pt, et de $\Delta\delta V$ permet de déceler les réactions à grand courant d'échange [formule (I)] et de préciser la nature des porteurs qui y interviennent [formule (II)]. Les résultats s'interprètent qualitativement sans faire appel à des états superficiels; néanmoins une telle détermination peut être mise à profit dans l'étude de certains processus superficiels sélectifs, comme la catalyse [6].

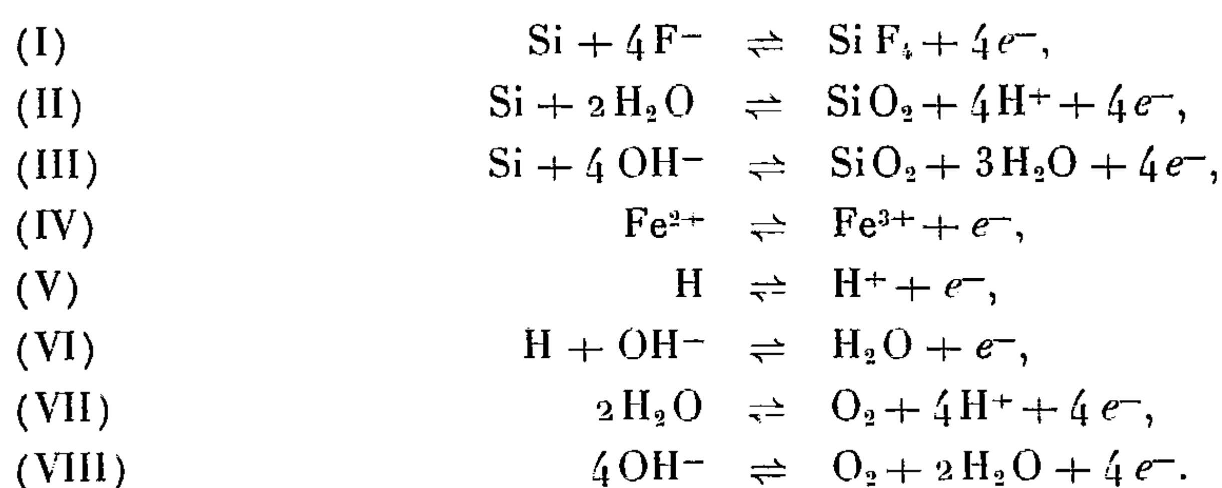
Dispositif. — Les échantillons Si sont « surdopés » par diffusion [2], nickelés [3] et soudés sur une embase Cu de même diamètre (18 mm); la face antérieure est ensuite rodée et décapée chimiquement. Ces disques sont encastrés, à l'aide de joints Kel F ou butyl, dans la paroi d'une cellule quadrangulaire en plexiglas. Une électrode Pt occupe la face opposée;



δV_0, $\Delta\delta V$ en fonction de (e^-) et de ρ [1]. ——— δV_0, —— $\delta\Delta V$, × N_2, ● O_2.
1-1' : HF (0,5 *m*), $ClNH_4$ (2 *m*), pH ~ 1; 2-2' : NaF (0,5 *m*), $ClNH_4$ (2 *m*), pH ~ 8;
3-3' : Fe^{2+}—Fe^{3+} (0,01 *m*), SO_4H_2 (1 *m*); 5-5' : NaOH en excès, pH > 10.
4-4' : Fe^{2+}—Fe^{3+} (0,01 *m*), SO_4H_2 (1 *m*), HF (0,056 *m*);

un capillaire raccordé à une électrode de calomel, un agitateur magnétique et un balayage de gaz (O_2, N_2) complètent l'installation. Ces cellules sont réunies par quatre dans une étuve maintenue à 30°C; une commutation mécanique par chariot permet ainsi l'étude rapide d'une série d'électrodes. Les solutions sont aqueuses et les variations de pH sont réalisées sommairement par addition de NaOH ou SO_4H_2.

Conventions : potentiel mixte, δV_0; courant d'échange $\nu_{0i} = kTk_i$ (¹); T, E, TE, désignent respectivement une réaction par trous, par électrons ou mixte (électrons + trous, simultanément) (¹), (⁴). Les flèches ↑ ou ↓ indiquent les sens de variation. En milieu aqueux, huit réactions peuvent intervenir (⁵); l'écriture choisie ne correspond pas nécessairement à la cinétique réelle (stœchiométrie et nature des porteurs) et sert seulement de repère :



(I) $Si + 4F^- \rightleftharpoons SiF_4 + 4e^-$,

(II) $Si + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$,

(III) $Si + 4OH^- \rightleftharpoons SiO_2 + 3H_2O + 4e^-$,

(IV) $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$,

(V) $H \rightleftharpoons H^+ + e^-$,

(VI) $H + OH^- \rightleftharpoons H_2O + e^-$,

(VII) $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$,

(VIII) $4OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2H_2O + 4e^-$.

Influences diverses. — 1° ph : Il se marque surtout en milieu basique. δV_0 ↓ lorsque pH ↑ : sens normal d'après les équations précédentes. Dégagement gazeux (H_2) et films blancs apparaissent progressivement, ces derniers surtout à pH ∼ 8-10. δV_0 sur Pt ≫ δV_0 sur Si (à pH ∼ 10, — 200 au lieu de — 1300 mV). En ce qui concerne l'effet photoélectrique, aux pH acides (1-3) : $\Delta\delta V$ ↑ pour Si *n*, ↓ pour Si *p* lorsque pH ↑ (courbe 1); aux pH basiques : $\Delta\delta V$ ↓ pour Si *n* ($\Delta\delta V = 0$ à pH > 10) (courbes 2 et 5), $\Delta\delta V$ ↑ pour Si *p* (surtout en présence de O_2) (courbe 5).

2° O_2 : O_2 rend δV_0 plus positif (réversible). Cette influence est faible aux pH acides (+ 10 mV), surtout en présence des ions fer. Aux pH basiques, fortes variations (+ 100 mV) (aussi bien sur Pt que sur Si). Mêmes dispositions relatives pour $\Delta\delta V$: aux pH acides, $\Delta\delta V$ ↑ faiblement avec O_2 pour Si *p*, ↓ pour Si *n* (courbe 1); aux pH basiques, $\Delta\delta V$ ↑ considérablement pour Si *p*, ? pour Si *n* (courbe 5).

3° *Agitation :* elle rend δV_0 plus positif. Cette influence est importante aux pH > 10, en présence de O_2, sur Si *p* et, à un moindre degré, aux bas pH, en l'absence de O_2; elle semble liée à la dispersion des gaz (O_2, H_2) en solution.

4° *Ions* F^- : très actifs aux faibles concentrations (< 0,05 *m*). ΔV_0 ↓ lorsque (F^-) ↑ : sens normal d'après (I); $\Delta\delta V_0$ ↑ avec (F^-), symétriquement pour Si *n* et Si *p*; forte action dans ce sens sur les systèmes « dissymétriques » (IV) et (VII) (courbes 3-4 et 2-5). Pour (HF) ∼ 0,5-2 *m*, les variations sont plus faibles (dissociation incomplète de HF ou adsorption).

5° SiO_2-$SiF_6^{=}$: pas de variation de δV_0 et $\Delta\delta V$ lorsque ($SiF_6^{=}$) passe de 0 à 0,12 *m*, en milieu fluorhydrique.

6° Fe^{2+}-Fe^{3+} *équimolaire* (0,01 *m*) : le système ne manifeste son potentiel standard [+ 470/calomel (⁵)] qu'aux pH acides et en l'absence de HF; dans ces conditions, $\Delta\delta V = 0$ pour Si *p* alors que Si *n* présente de fortes

valeurs (courbe 3). L'addition de HF rend la courbe symétrique alors que NaOH inverse la forme primitive (courbes 4 et 5).

7° *Temps :* quelques jours après l'immersion et, principalement dans les milieux à pH 7-9, non fluorhydriques, δV_0 varie et $\Delta\delta V \downarrow$, le système devenant progressivement insensible aux facteurs extérieurs (agitation, O_2).

Interprétation et conclusion. — 1° L'allure générale des courbes $\Delta\delta V$ montre qu'en plus d'une saturation de l'effet photoélectrique, il doit exister en solution des systèmes d'impuretés « parasites » à majoritaires qui s'imposent à partir d'une résistivité assez basse ([1]), à moins que les systèmes principaux à minoritaires ne comportent eux-mêmes toujours un faible transfert indépendant de majoritaires.

2° L'étude comparative des courbes montre que les réactions (VII) et (VIII) sont des E. En milieu basique, la réaction (III) [probablement un TE, d'après ([4])] se trouve masquée par les réactions (VI) et (VIII) à fort courant d'échange, l'électrode étant alors assimilable à une électrode à gaz (O_2, H_2), bien que la corrosion soit intense dans ce domaine de pH. La différence avec Pt dans la valeur de δV_0 peut s'expliquer par l'adsorption sélective et l'activité catalytique des surfaces. En milieu acide, les faibles variations de δV_0 et $\Delta\delta V$ font supposer que (II) et (V) sont strictement adsorbés, (II) [comme (III)] étant un TE et (V) un E dont le $\rho_0 \downarrow$ lorsque pH $\uparrow$ ([4]); toutefois l'interprétation est assez confuse car les ρ_0 sont faibles et la cinétique instable (voir *infra*). Par contre, les systèmes (I) et (IV), respectivement TE et T, ont un effet important en milieu acide et neutre bien que (I) soit aussi en phase adsorbée. Par les variations de δV_0 et $\Delta\delta V$ que provoque leur addition, de tels systèmes pourraient donc permettre d'évaluer le ρ_0 et la nature des porteurs dans certains processus superficiels non encore connus ([6]).

3° Cette méthode permet, en outre, de suivre l'évolution de l'électrode dans le temps et de déceler des changements de cinétique ou des passivations dues à des résistances de transfert qui abaissent les ρ_0. En raison d'une corrosion appréciable jointe à la dissolution lente du film SiO_2, une telle passivation s'établit plus rapidement à pH $\sim$ 7-9 : $\delta V_0 \uparrow$ et $\Delta\delta V \downarrow$ par blocage des systèmes principaux à minoritaires. En milieu fluorhydrique, une étude annexe nous a par ailleurs montré que la vitesse de dissolution de SiO_2 dépend non seulement des ions fluor, mais aussi des ions « de conductibilité », les cathions étant particulièrement efficaces dans l'ordre : $NH_4^+ > H^+ > K^+ > Li^+ > Na^+$.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) G. FEUILLADE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1288.
(2) G. FEUILLADE, *J. Chim. phys.*, 1959, p. 593-608 et 1960, p. 228-247.
(3) M. V. SULLIVAN et J. H. EIGLER, *J. Electrochem. Soc.*, avril 1957, p. 226.
(4) J. F. DEWALD, in *Semiconductors*, Reinhold Publ., 1959, p. 727.
(5) LATIMER, *Oxidation potentials.*
(6) TH. WOLKENSTEIN, *Mécanisme électronique de la catalyse*, Masson, Paris, 1961.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Issy-les-Moulineaux.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur la réalisation d'une machine acyclique à balais liquides*. Note (*) de MM. **Robert Bonnefille** et **Jean Poulain**, présentée par M. Georges Darrieus.

Description d'une petite machine homopolaire à contacts par métaux liquides utilisant un alliage de mercure et d'indium caractérisé par une faible chute de tension de passage.

Introduction. — Les sources d'énergie thermoélectrique ou thermionique [1], actuellement en plein développement, peuvent fournir sous une tension de l'ordre du volt des intensités de plusieurs milliers d'ampères. Les machines hétéropolaires à collecteur sont incapables d'utiliser cette énergie dans des conditions normales de rendement et d'encombrement; il semble au contraire que les machines homopolaires ou acycliques se prêtent beaucoup mieux à ce genre d'utilisation.

Le principe des machines homopolaires est connu depuis longtemps; en 1831, Faraday constate la déviation d'un galvanomètre branché entre l'axe et la périphérie d'un aimant cylindrique tournant autour de son axe. En 1912, Lamme [2] construit aux U. S. A. une génératrice de 2 000 kW destinée à la soudure des pipe-lines; plus près de nous, en 1937, Poirson [3] expose une dynamo d'électrolyse 12 V, 50 000 A.

Les avantages de ces machines résident dans la simplicité et l'économie de leur construction, l'absence de toutes pertes par hystérésis et par courants de Foucault. Cependant, bien que simplifiés par l'absence de toute commutation certains problèmes afférents aux balais solides subsistent : chute de tension au contact, vitesse périphérique limitée, usure.

L'utilisation de balais en métal ou alliage liquide adoptée par Watt aux U. S. A. (mercure) [4], par d'Albon en Roumanie (eutectique Na-K) [5], par le C. E. A. en France (eutectique Na-K) [6], à conduit seulement à des réalisations à axe de rotation vertical.

On se propose, dans ce qui suit, d'exposer le principe et de décrire la réalisation d'une machine « compacte » du type homopolaire, à balais liquides et à axe horizontal, susceptible d'un bon rendement et d'une exploitation normale.

Principe de la machine. — Un rotor massif R, en acier doux, tourne autour de son axe à la vitesse N à l'intérieur d'un stator S, également en acier doux, entièrement de révolution autour de cet axe (*fig.* 1). Les lignes de force du champ d'induction, issues du pôle annulaire $\mathcal{N}$, pénètrent radialement dans le rotor, en sortent par les faces latérales et se ferment dans la carcasse du stator.

La force électromotrice induite a pour valeur

$$E = N\Phi,$$

Φ étant le total des flux coupés par une génératrice du rotor entre les points où l'on recueille le courant.

Le stator de la machine, composé de deux parties symétriques accolées suivant un plan radial perpendiculaire à l'axe, constitue une enceinte étanche grâce aux joints tournants placés sur les sorties de l'arbre et à la rondelle large qui isole électriquement les deux moitiés du stator. Chacune

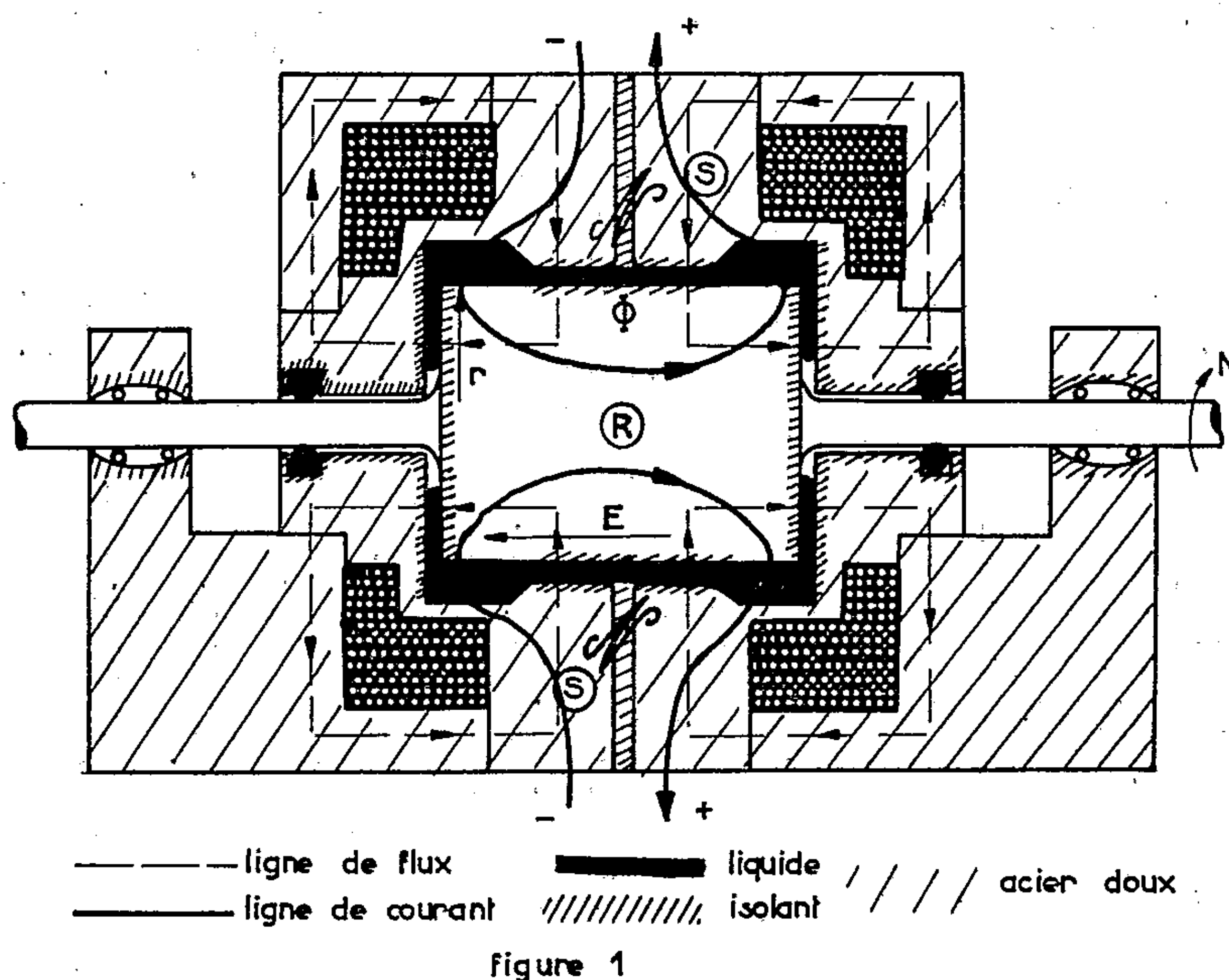


figure 1

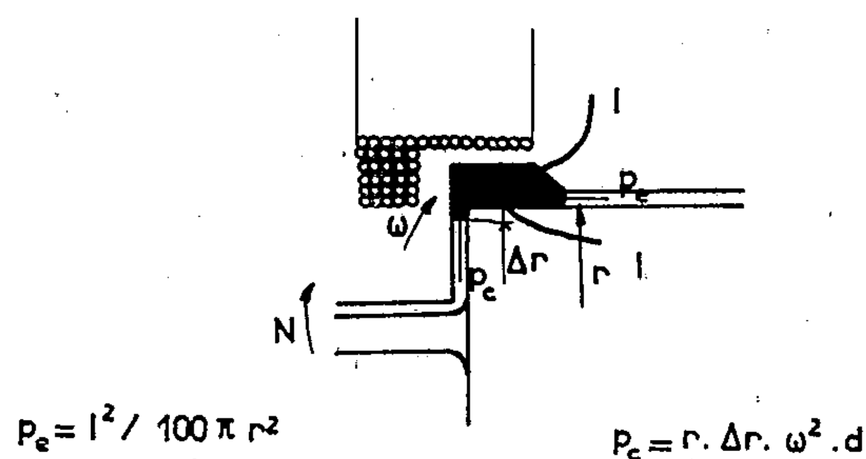


figure 2

de ces parties, qui constitue une borne de la machine, comporte une bobine d'excitation et un palier isolé de l'arbre.

Toutes les surfaces en regard du stator et du rotor, sauf celles où l'on recueille le courant, sont tapissées d'une pellicule isolante. Le liquide conducteur est alors introduit entre le stator et le rotor, et suivant le degré de remplissage on maintient tout ou partie du liquide dans l'entrefer des surfaces conductrices.

Remplissage total. — Le liquide appliqué par la pression centrifuge sur les surfaces périphériques en regard du stator et du rotor, établit le contact

électrique entre les surfaces conductrices. Le courant de shuntage, qui parcourt le cylindre de liquide suivant ses génératrices, correspond uniquement à l'entraînement de ce dernier à une vitesse voisine de celle du rotor; l'intensité de ce courant est donc relativement faible.

Remplissage partiel. — On introduit un volume de liquide légèrement supérieur au volume des entrefers sous les contacts (*fig.* 2). Les deux anneaux ainsi constitués sont maintenus en place grâce aux deux pressions antagonistes, l'une électromagnétique p_e, l'autre centrifuge p_c, dont les valeurs, en u. e. m. C. G. S., sont

$$P_e \# \frac{I^2}{100\,\pi r^2}, \qquad p_c \# r\,\Delta r\,\omega^2 d.$$

avec d, densité du liquide; ω, vitesse de rotation moyenne du liquide, $\omega \# \pi N$.

Caractéristiques technologiques et résultats d'essais. — Le liquide conducteur utilisé est un alliage de mercure et d'indium dont les propriétés, comparées à celles du mercure et de l'eutectique Na-K, sont les suivantes :

Liquide.	Densité.	Résistivité ($\mu\Omega$.cm).	Chute de tension sur acier (mV/A/cm²).	Remarques.
Hg	13,6	100	1	Inoxydable, attaque les métaux qu'il mouille
Eutectique Na — K.....	0,87	50	1 à 10	Dangereux pour une utilisation industrielle
Hg — In..............	9,5	30	0,1	Légèrement oxydable

Le rotor de 6,6 cm de diamètre et 6 cm de longueur, tourne à 6 000 t/mn dans un flux de 10^6 Mx.

L'ensemble pèse 30 kg et produit 3 000 A sous 0,6 V avec une densité sous les balais de 120 A/cm²; la pression électromagnétique est de 3.10^3 baries et il suffit pour l'équilibrer d'un excédent de liquide $\Delta r = 0{,}1$ mm.

La résistance du circuit statorique massif est négligeable, de sorte que la chute de tension, localisée aux balais, est environ 10^{-4} V/A/cm², soit 0,012 V pour la densité de courant admissible.

Le prototype, actuellement utilisé en génératrice, est destiné à fonctionner en moteur.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) P. Aigrain, *Bull. Soc. franç. Electr.*, 8e série, 1, 1960, p. 441.
(2) B. G. Lamme, *Trans. Amer. I. E. E.*, 1912, p. 1811.
(3) Poirson, *Bull. R. G. E.*, 1938, p. 608.
(4) D. A. Watt, *P. I. E. E.*, part. A, 1958, p. 233.
(5) G. d'Albon, *B. I. P. de l'Université d'Iassi* (2), 1956, p. 253.
(6) B. Schwab, *Bull. Soc. franç. Electr.*, 8e série, 1, 1960, p. 407.

(*Chaire d'Électrotechnique de la Faculté des Sciences de Paris, au Laboratoire Central des Industries Électriques, Fontenay-aux-Roses.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *La création des pointes thermiques multiples par le rayonnement.* Note (*) de MM. **Aretin Corciovei** et **Dan Grecu**, transmise par M. Horia Hulubei.

La distribution des atomes déplacés dans un métal, sous l'action des rayonnements corpusculaires, constitue un problème complexe. Chaque atome primaire déplacé par le rayonnement incident peut, à son tour, produire un secondaire et le processus continue jusqu'à ce que l'énergie des atomes qui se déplacent tombe au-dessous d'un seuil d'énergie ε_d, de valeur 25 eV approximativement. A partir de ce moment, l'énergie des atomes déplacés sera transmise aux vibrations thermiques du métal. Le nombre total des atomes déplacés par l'atome primaire d'énergie E_p s'obtient, d'après Snyder ([1]), en divisant E_p par $2\varepsilon_d$.

La petite région autour d'un atome final déplacé, chauffée à une température qui dépasse, en général, la température de fusion du métal, s'appelle pointe thermique simple. L'existence d'une température élevée peut produire des modifications de la structure du réseau, qui peuvent amener la modification des propriétés physiques du métal.

La distribution des pointes thermiques simples est déterminée par la distribution des atomes finaux déplacés. Cette distribution dépend essentiellement du libre parcours moyen λ, des atomes qui se déplacent. λ est une fonction de l'énergie E de l'atome et dépend aussi de la nature du métal. La valeur de λ, pour des énergies inférieures à 10 000 eV, est, selon certains auteurs, presque égale à la distance interatomique r_0 ([2]) et, selon d'autres auteurs, environ 10 fois plus grande ([3]).

Dans le premier cas chaque atome déplacé sera un voisin de l'atome incident; par conséquent, un déplacement multiple se produit, constitué par une région centrale presque dépourvue d'atomes — la lacune multiple — entourée d'une couche approximativement sphérique, avec des atomes interstitiels, qui chauffent la région. C'est le modèle de Brinkman ([2]). Nous appellerons la couche chauffée : pointe thermique multiple.

Seitz ([3]), en considérant que λ est bien plus grand, admet que les atomes déplacés interstitiels, qui donnent lieu aux pointes thermiques simples, se trouvent séparés par plusieurs distances interatomiques. Leibfried ([4]) justifie ce modèle, en calculant, avec la méthode des sphères rigides, le libre parcours moyen. On sait, d'autre part, que la méthode des sphères rigides, qui est relativement simple, fournit pour λ des valeurs surestimées.

Nous avons effectué le calcul de λ par la méthode de l'impulsion. La méthode a été améliorée pour tenir compte de la déviation de l'atome

incident ([5]). Le potentiel choisi a été le potentiel coulombien avec écran [formule (5.1) de ([3])], la constante d'écran étant

$$a = C\frac{a_0}{Z^{\frac{1}{3}}},$$

où $a_0 = 0{,}52.10^{-8}$ cm, Z est le nombre atomique du noyau et C est une constante, dont la valeur est 1 d'après Seitz ([3]), 2,09 d'après Brinkman ([2]) et $\sqrt{2}$ d'après Leibfried ([4]). Nous avons effectué le calcul pour les valeurs C = 1 et C = 2,09 et nous avons obtenu la dépendance $\lambda(E)$ ([5]). Dans le cas du cuivre, les valeurs réelles, même pour C = 1 sont inférieures à celles qu'on devrait attendre selon Seitz. Pour $E < 2\,000$ eV et C = 1 elles sont, en effet, inférieures au double de la distance interatomique (qui pour le cuivre est $r_0 = 2{,}25$ Å), et pour C = 2,09 elles sont encore plus petites. Ces résultats confirment la possibilité d'apparition des pointes thermiques multiples en couche sphérique, d'après le modèle de Brinkman, dans le cas de cuivre.

Pour déterminer le rayon approximatif de la couche, nous pouvons nous contenter de calculer la valeur moyenne du carré de la distance de l'atome primaire, après n collisions de déplacement effectuées, par rapport au point où s'est produit le premier choc. Nous désignerons cette valeur par R^2 et nous admettrons implicitement que R est le rayon approximatif de la couche sphérique des atomes déplacés qui engendrent la pointe thermique multiple. En faisant quelques approximations, nous obtenons le résultat

$$R = \bar{\lambda}\left\{n + 12\left[\left(\frac{2}{3}\right)^n + \frac{n}{3} - 1\right]\right\}^{\frac{1}{2}}$$

où $\bar{\lambda}$ est la valeur moyenne de λ et 2^n est le nombre total des atomes déplacés. Dans le cas de cuivre, par exemple, pour l'énergie du primaire de 1 000 eV, n est approximativement 4 et R est approximativement $3{,}3\,\bar{\lambda}$.

Pour étudier maintenant la diffusion de la chaleur de la couche sphérique des atomes interstitiels on doit considérer l'équation de la propagation de la chaleur. Nous prenons la condition initiale

$$q(r, 0) = \frac{Q}{4\pi R^2}\delta(r - R),$$

où Q désigne la quantité totale de chaleur transmise à la pointe thermique multiple, qui est pratiquement égale à l'énergie de l'atome primaire engendrant la gerbe.

La solution de l'équation est

$$T(\vec{r}, t) = \frac{q(\vec{r}, t)}{c\rho} = T(r, t) = \frac{Q}{c\rho}\,\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}(2Dt)^{\frac{1}{2}}rR}\exp\left(-\frac{r^2 + R^2}{4Dt}\right)\operatorname{sh}\frac{rR}{2Dt},$$

où $q(\vec{r}, t)$ est la densité de chaleur, $T(\vec{r}, t)$ la température (pour le temps t et la position $\vec{r}$), c est la chaleur spécifique en cal/g.grad, ρ est la densité en g/cm³, D est le coefficient de diffusion de la chaleur en cm²/s. Notons que r est la valeur absolue du vecteur $\vec{r}$.

Avec la formule donnée, nous pouvons obtenir la température maximale en divers points et aussi une condition pour que, dans le centre de la sphère, la température maximale soit supérieure à la température de fusion du métal. Pour le cas de cuivre, on a vérifié que cette condition est respectée, par conséquent la fusion du métal se produit dans toute la sphère. Pour 1 000 eV, le temps pour lequel la température tombe au-dessous de la température de fusion, dans tout le volume de la sphère, est de l'ordre de 10^{-11} s. Des détails supplémentaires concernant l'évolution d'une pointe thermique multiple seront donnés dans un article à paraître prochainement dans la *Revue de Physique* de l'Académie Roumaine.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) W. S. SNYDER et J. NEUFELD, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1636.
(2) J. A. BRINKMAN, *Amer. J. Phys.*, 24, 1956, p. 246.
(3) F. SEITZ et J. S. KOEHLER, *Solid State Physics*, 3, p. 307.
(4) G. LEIBFRIED, *O. R. N. L.*, 1960, p. 2829.
(5) A. CORCIOVEI, *Studii și Cerc. Fizică*, 12, 1961.

(*Institut de Physique atomique, Bucarest, Roumanie.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Des oxydes formateurs de verres.*

Note (*) de M. **Vittorio Garino Canina**, présentée par M. Jean Wyart.

Les réseaux des oxydes formateurs de verres peuvent être considérés comme étant caractérisés par une grande « solubilité » des défauts cationiques de type Frenkel. En développant cette idée on aboutit à un coefficient d'aptitude à vitrifier qui est en bon accord avec les propriétés de chaque oxyde.

Nous avons vu que les oxydes formateurs de verres sont caractérisés par des valeurs élevées du rapport V_v/V_c entre le volume total vide et le volume total cationique [1]. La concentration des défauts cationiques de type Frenkel à une température donnée ne dépend évidemment pas de ce seul facteur géométrique : l'énergie de formation E_f pour une paire cation interstitiel-lacune dépend essentiellement du type de structure et, en particulier, de la différence entre les énergies du cation quand il occupe la position interstitielle métastable et quand il occupe la position normale stable. Le rapport V_v/V_c peut être relié à la concentration maximale en cations déplacés pour laquelle on n'a pas encore, d'une façon sensible, formation de défauts groupés. Nous pouvons écrire

$$n \simeq F\frac{V_v}{V_c}, \tag{1}$$

où n est le nombre de paires lacune-interstitiel par centimètre cube et F une fonction de la température et de l'énergie de formation des défauts : cette dernière quantité dépendra essentiellement de la substance considérée.

Introduisons maintenant l'idée d'interaction coulombienne entre défauts [2], [3] : indépendamment du mécanisme envisagé, nous pouvons chercher à exprimer la contrainte locale résultant d'une distribution irrégulière de défauts chargés. La charge q des défauts qui résultent du déplacement d'un certain nombre de cations doit avoir une corrélation avec la valence de ces derniers. Appelons Z la valence des cations et écrivons :

$$q = \alpha Z; \tag{2}$$

α serait égal à 1 pour une structure entièrement ionique. Dans une structure dite partiellement homopolaire on ne peut pas identifier le nombre de charges localisées sur le cation en position normale avec sa valence (un raisonnement analogue peut être tenu pour les anions). Il est donc difficile de prévoir quel sera le transfert de charges lors du déplacement du cation.

La force F d'interaction entre deux défauts de charge q séparés par une distance r dans un milieu de constante diélectrique K est $F = \pm q^2/Kr^2$. Pour calculer l'ordre de grandeur de la contrainte locale, on peut faire appel à un modèle schématique constitué par une distribution uniforme de

défauts séparés mutuellement par des distances r où les charges positives et négatives seraient réparties d'une façon non ordonnée. Dans cette hypothèse, la composante locale des forces n'est pas nulle. Les forces d'interaction peuvent être supposées appliquées à des surfaces $S \simeq r^2$. La contrainte locale σ aura donc une valeur de l'ordre de

$$\sigma = \frac{F}{S} \simeq \frac{q^2}{K r^4}, \tag{3}$$

où r, distance moyenne entre défauts, est relié à la concentration des défauts exprimée par le nombre n de paires par centimètre cube,

$$r = (2n)^{-\frac{1}{3}}. \tag{4}$$

Introduisons maintenant la (4) dans notre hypothèse de départ exprimée par (1) :

$$r = \left(2F\frac{V_v}{V_c}\right)^{-\frac{1}{3}} \tag{5}$$

et écrivons (3) en tenant compte de (5) et de (2)

$$\sigma \simeq \frac{\alpha^2 (2F)^{\frac{4}{3}}}{K} Z^2 \left(\frac{V_v}{V_c}\right)^{\frac{4}{3}}.$$

Essayons maintenant de calculer les valeurs du coefficient

$$A = Z^2 \left(\frac{V_v}{V_c}\right)^{\frac{4}{3}}$$

pour différents oxydes. Les calculs ont été faits sur la base des valeurs des densités données par le *Handbook of Chemistry and Physics* (38e éd.) en utilisant les valeurs des rayons ioniques de Pauling sauf pour les oxydes marqués avec un G pour lesquels les rayons de Goldschmidt ont été utilisés.

Oxyde....	Li_2O.	Na_2O.	K_2O.	BeO.	MgO.	CaO.	SrO.	BaO.	ZnO.	CdO.
A.........	11,7	5,8	2,3	187	37	17	18	12	52	26
Oxyde....	B_2O_3 (‡).	Al_2O_3.	Ga_2O_3.	In_2O_3.	SiO_2.	GeO_2.	SnO_2.	PbO_2(*).	TiO_2.	ZrO_2.
A.........	31 500	139	150	92	4 580	979	258	210	252	163
Oxyde....	P_2O_5.	As_2O^5(*).	AsO_3^G.	Sb_2O_5(*).	$Sb_2O_3^G$.	Bi_2O_5(*).	V_2O_5(*).	$V_2O_3^G$.	Nb_2O_5(*)$_2$.	
A.........	15 730	3 516	447	3 621	160	2 360	1 175	105	805	

(‡) Pour le B_2O_3, le coefficient A a été calculé en utilisant la valeur de la densité de la phase vitreuse.

Nous constatons que les oxydes qui sont considérés dans la littérature comme des formateurs de verres classiques sont caractérisés par des valeurs du coefficient A très élevées, de l'ordre de 10^3 ou 10^4. Les oxydes qui ne forment sûrement pas des verre sont des coefficients A de l'ordre de 1 ou de 10. Certains oxydes présentent des coefficients de l'ordre de 10^2 : ils coïncident avec ceux qui, dans la littérature verrière, sont appelés « inter-

médiaires ». Les oxydes marqués par un astérisque sont les oxydes qui généralement se décomposent lors du chauffage en donnant l'oxyde de basse valence qui a généralement une structure plus compacte et, évidemment, des cations moins chargés : les valeurs de A sont, en conséquence, réduites. Il a été souvent admis que la difficulté qu'on rencontre à obtenir ces oxydes sous forme vitreuse est due à leur décomposition qui consiste en une perte d'oxygène se produisant parfois même au-dessous du point de fusion. Des conditions oxydantes devraient favoriser la vitrification de ces oxydes.

Il existe une très bonne corrélation entre le coefficient A auquel nous sommes parvenus, et l'aptitude à vitrifier de chaque oxyde. Il est, d'autre part, évident que le coefficient d'aptitude à vitrifier tel que nous l'avons déterminé permet de déduire un certain nombre de règles bien connues, relatives à la vitrification des oxydes : en particulier l'idée de structure ouverte, donc de liaisons dirigées, et de la grande densité de charge des cations.

Les problèmes relatifs aux verres complexes d'oxydes semblent pouvoir être traités dans le même esprit en introduisant, à côté de l'idée de défaut d'origine thermique, celle de défaut chimique.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) V. Garino Canina, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1807.

(2) V. Garino Canina, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3293.

(3) V. Garino Canina, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3769.

(*Laboratoire de Recherches de Saint-Gobain.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres d'absorption optique, à basse température, de monocristaux du chlorure double de cobalt et de césium*, $CoCs_3Cl_5$. Note de Mlle **Nicole Allard**, présentée par Jean-Jacques Trillat.

Le chlorure double anhydre de cobalt et de césium, $CoCs_3Cl_5$ est quadratique. L'étude de la structure par diffraction des rayons X [1] a montré qu'il appartient au groupe de symétrie D_{4h}^{18} (I 1/*mcm*), la maille cristalline contenant quatre fois la formule chimique. Cette dernière peut s'écrire $(Cs)_3^+(CoCl_4)^{2-}Cl^-$, l'ion cobalt se trouvant au centre d'un tétraèdre irrégulier (de symétrie $\overline{4}2m$) d'ions chlore. L'entourage tétraédrique, responsable de la couleur bleue du cristal, est exceptionnel pour un composé cobalteux, ordinairement rouge, avec un entourage octaédrique du cobalt. Nous étudions également un autre chlorure double de cobalt et de césium, $CoCs_2Cl_4$, possédant aussi l'ion tétraédrique $(CoCl_4)^{2-}$, qui présente les mêmes régions d'absorption.

Les monocristaux de $CoCs_3Cl_5$ sont préparés par évaporation lente d'une solution aqueuse de chlorure de cobalt et de chlorure de césium, avec un excès de ce dernier par rapport aux proportions stœchiométriques. Ils sont ensuite taillés en lames parallèles aux plans *a* (100) et *c* (001). Des spectres d'absorption ont été obtenus dans le domaine visible, à différentes températures : 300 [2], 77, 20, 4,2 et 1,7°K; à petite et grande résolution. L'étude du cristal dans un champ magnétique a été commencée par l'effet Zeeman de la raie 17 308,6 cm^{-1}, particulièrement fine et isolée dans le spectre.

Nous avons analysé la lumière transmise par les lames orientées, ce qui nous a permis de conclure que celles des raies et des bandes qui étaient polarisées provenaient de transitions dipolaires électriques. Cette polarisation assez prononcée met en évidence le fait que l'ion cobalt se trouve dans un champ électrique de symétrie inférieure à celle d'un tétraèdre régulier.

Le tableau suivant donne les nombres d'onde des maximums d'absorption à 4,2°K pour le vecteur électrique $\vec{E}$ de l'onde lumineuse parallèle et perpendiculaire à l'axe optique A_4 du cristal, ainsi que la largeur des bandes et une estimation qualitative de leur intensité.

La comparaison des spectres obtenus à 20, 4,2 et 1,7°K nous a permis d'observer qu'un certain nombre de raies diminuent d'intensité, pour disparaître totalement à 1,7°K (raies A), d'autres paraissant au contraire augmenter d'intensité (raies B).

Ce phénomène s'interprète en admettant l'existence d'un niveau de base séparé en plusieurs sous-niveaux assez proches, les populations de ces sous-niveaux variant selon la loi de Boltzmann. Dans les composés où l'entourage de l'ion cobalt est tétraédrique, le niveau de base (sans dégéné-

$E//A_4$.			$E \perp A_4$.			$E//A_4$.			$E \perp A_4$.		
Larg. (cm^{-1}).	Max. (cm^{-1}).	Int.	Int.	Max. (cm^{-1}).	Larg. (cm^{-1}).	Larg. (cm^{-1}).	Max. (cm^{-1}).	Int.	Int.	Max. (cm^{-1}).	Larg. (cm^{-1}).
2 300	15 390	F	F	15 350	2 500				F	17 992	65
50	16 813	F	F	16 813	50				F	18 010	60
45	16 922			16 922	45	180	18 782	F	F	18 040	
0,7	17 308,6	F				130	18 847	F			
8	17 349,7	F	F	17 349,7	3,5	50	19 027	f			
2	17 353,7	m	f	17 353,7	1				F	19 032	
1,5	17 357,6	f				60	19 079	m			
3	17 368,7	f							F	19 136	
4	17 377,4	m	tf	17 377,4	3	65	19 248	f	F	19 248	150
4	17 379,5	m							m	19 382	78
			tf	17 381	2				m	19 529	62
			tf	17 385,9	5		19 560	tf			
			m	17 389,6	2		19 690	tf			
7	17 391,6	F	f	17 391,6	2	5	21 964	F	f	21 987	6
6	17 395,6	F	f	17 395,6	2	20	21 973	m			
			f	17 397,1	2	12	21 977	m			
3	17 400,4	F				8	21 987	f	tf	21 987	6
			f	17 401,6	3	7,5	21 996	F	m	21 996	4
5	17 404,6	m	f	17 404,6	2	11	22 007	m			
4	17 412,5	F	m	17 412,5	5	9	22 010	m			
3	17 414	F				14	22 023	F			
6	17 419,2	F	F	17 419,2	7	6	22 031	m	F	22 041	72
3	17 420,7	F				8	22 038	f			
3	17 423,1	F				5	22 042	f			
3	17 425,9	F				18	22 047	f			
			F	17 426,5	4	11	22 059	tf			
4	17 428	F							m	22 089	26
			m	17 433	4				F	22 104	25
5	17 434,4	F							F	22 109	24
7	17 442,9	F	F	17 442,9	10				F	22 124	24
18	17 449,9	F				26	22 150	F			
	17 458	F				40	22 175	F			
	17 470	F							F	22 193	
	17 490	F	F	17 490	25	18	22 247	F			
	17 504	F	F	17 504	32	10	22 262	m			
	17 525	F				35	22 295	F	F	22 295	
16	17 594	F							F	22 975	45
32	17 600	F				20	22 993	f			
			m	17 620	24	30	23 234	f			
5	17 629	m				44	24 085	tf	F	24 085,5	44
42	17 693	F					24 190	tf			
			m	17 700	42		24 360	tf	f	24 360	40
			m	17 770		55	24 515	m	m	24 515	75
75	17 780	f					24 467	tf	tf	24 467	
			F	17 837	65	70	24 620	f	f	24 620	40
			F	17 845	100	65	24 790	f	f	24 790	80
40	17 980	f									

rescence orbitale et de spin $S = 3/2$), est séparé en deux doublets de Kramers, correspondant aux nombres quantiques magnétiques $m_s = \pm 1/2$ (pour le doublet inférieur) et $m_s = \pm 3/2$ (pour le doublet supérieur), leur séparation étant probablement de l'ordre de 10 cm^{-1} ([3]). La largeur des bandes A et B (environ 50 cm^{-1}) ne pourrait permettre d'observer les deux transitions allant vers un même niveau excité et partant des deux niveaux de base, mais leurs variations d'intensité conduisent à penser que seules les transitions issues du niveau $\pm 3/2$ (pour les raies A) ou du niveau $\pm 1/2$ (pour les raies B) seraient permises. Dans ces hypothèses, les intensités I_A et I_B des raies A et B sont proportionnelles aux populations N_A et N_B des niveaux $\pm 3/2$ et $\pm 1/2$. Le rapport de ces intensités à deux températures T et T′ s'exprime en fonction de la séparation $\Delta\nu$ du niveau de base par

$$\frac{\left(\frac{I_A}{I_B}\right)_T}{\left(\frac{I_A}{I_B}\right)_{T'}} = \frac{\left(\frac{N_A}{N_B}\right)_T}{\left(\frac{N_A}{N_B}\right)_{T'}} = e^{-\frac{h\Delta\nu}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T'}\right)},$$

(où h et k sont les constantes de Planck et de Boltzmann).

Une estimation, faite sans mesures photométriques, des intensités des deux raies voisines $24\,515 \text{ cm}^{-1}$ (raie A) et $24\,467 \text{ cm}^{-1}$ (raie B) donne les rapports

$$\left(\frac{I_A}{I_B}\right)_{20^\circ K} \simeq \frac{2}{3} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{I_A}{I_B}\right)_{4,2^\circ K} \simeq 21.$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation, nous obtenons $\Delta\nu = 12 \text{ cm}^{-1}$ pour la séparation des deux doublets de Kramers.

(1) H. M. Powell et A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 359.
(2) M. L. Schultz et E. F. Lilek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2748.
(3) B. Bleaney et K. W. H. Stevens, *Rep. Progr. Phys.*, 161, 1953, p. 108.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la section efficace d'absorption du néon naturel pour les neutrons thermiques.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Carré**, **Michel Robin** et **René Vidal**, transmise par M. Francis Perrin.

La section efficace du néon naturel a été mesurée dans un flux de neutrons thermiques par la méthode d'oscillation de phase dans la pile *Zoé*. La capture du néon a été comparée à celle de l'azote, l'effet de la diffusion étant corrigé par comparaison avec l'hydrogène. La section efficace d'absorption du néon naturel pour des neutrons à 2 200 m/s est trouvée égale à 32 ± 9 mb.

La méthode d'oscillation de phase permet de mesurer l'absorption des matériaux ayant une faible section de capture et une section de diffusion importante.

Cette méthode est couramment utilisée à *Zoé* pour la mesure des sections efficaces d'absorption du graphite (1), (2). On mesure les effets produits par la perturbation périodique, créée par l'échantillon oscillant, sur une chambre d'ionisation placée au voisinage. On montre que, pour certaine position du détecteur, la perturbation créée par la diffusion est faible alors que celle produite par la capture est importante. Ainsi, pour deux échantillons ayant des sections de capture et de diffusion différentes, l'amplitude et la phase de la perturbation périodique mesurées sur le même détecteur sont différentes. Pour une position appropriée du détecteur, on montre que la variation de phase est très sensible à une variation de capture mais dépend peu de la variation de diffusion (1).

Pour de faibles variations entre deux échantillons, on obtient alors la relation :

$$\Delta\alpha = a\,\Delta S_c - b\,\Delta S_d,$$

ΔS_c et ΔS_d sont les variations des surfaces de capture et de diffusion produisant une variation de phase $\Delta\alpha$; a et b sont les coefficients de sensibilité à la capture et à la diffusion.

Sur un support de graphite, on place la bouteille pleine de néon qui crée les variations des surfaces de capture et de diffusion ΔS_c et ΔS_d et l'on mesure la variation d'angle $\Delta\alpha$ à l'aide d'un appareillage électronique analyseur d'harmonique (1).

Le néon, d'une pureté de 99,99 %, est contenu dans une bouteille d'aluminium de 785 cm^3 sous forme gazeuse à la pression de 50 kg/cm^2. Pour éliminer l'effet de la bouteille, celle-ci est mesurée alternativement vide et pleine de gaz.

Les deux gaz, servant d'étalon, sont mesurés dans des bouteilles identiques; pour l'azote, la pression était de 2 kg/cm^2, pour l'hydrogène deux mesures ont été faites, l'une à 2 kg/cm^2, l'autre à 50 kg/cm^2.

On compare ensuite les variations de phase $\Delta\alpha$ mesurées avec le néon à celles obtenues avec les étalons.

Les valeurs moyennes des variations de phase pour un gramme de gaz sont les suivantes :

Néon........................	$\Delta\alpha_{Ne} = 6,40.10^{-2}$ degrés/g
Azote........................	$\Delta\alpha_{N} = 5,72$ »
Hydrogène....................	$\Delta\alpha_{H} = 12,87$ »

Les mesures avec l'azote et l'hydrogène nous permettent de calculer les coefficients a et b de l'équation. Pour les conditions d'oscillations choisies, on trouve

$$a = 0,71 \text{ degré/mm}^2 \text{ de capture,}$$
$$b = 5,34.10^{-4} \text{ degrés/mm}^2 \text{ de diffusion,}$$

en utilisant les sections efficaces suivantes :

$$\sigma_a = 1,88 \pm 0,05 \text{ barn } (^3) \quad \text{pour l'azote,}$$
$$\sigma_d = 10 \pm 1 \text{ barns}$$

et

$$\sigma_a = 0,332 \pm 0,002 \text{ barn } (^3) \quad \text{pour l'hydrogène,}$$
$$\sigma_d = 38 \pm 4 \text{ barns.}$$

Ceci montre que pour la position d'oscillation adoptée, la sensibilité à la diffusion est très atténuée par rapport à la sensibilité à la capture.

En admettant pour la section de diffusion du néon :

$$\sigma_d = 2,38 \pm 0,04 \text{ barns } (^4),$$

on obtient pour la section efficace d'absorption : $\sigma_a = 32$ mb.

On peut distinguer trois sortes d'erreurs :

— les erreurs sur la valeur des sections efficaces utilisées : $\Sigma_1 = 5\ \%$;

— les erreurs sur la détermination des masses de gaz : $\Sigma_2 = 4\ \%$;

— les erreurs de mesure : $\Sigma_3 = 25\ \%$.

Ces trois erreurs étant indépendantes, l'erreur totale est de ± 9 mb.

La section efficace de capture du néon pour les neutrons à 2 200 m/s est égale à

$$\sigma_a = 32 \pm 9 \text{ mb.}$$

Cette valeur est à comparer à celles trouvées par R. Genin, H. Beil, R. Joly et M. Ribrag (4) par une méthode de transmission sur du néon gazeux à la température ordinaire avec des neutrons d'énergies comprises entre 0,04 et 0,025 eV :

$$\sigma_a \leq 50 \text{ mb}$$

et par T. Springer et W. Wiedeman (5) par une méthode de transmission sur du néon solide (20°K).

$$\sigma_n = 38 \pm 7 \text{ mb}.$$

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) D. Breton, *Conférence de Genève*, 1955, 8/P/356.

(2) A. Ertaud, V. Raievski et D. Breton, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 784.

(3) D. J. Hughes et J. A. Harvey, *Neutron Cross Sections*, BNL 325.

(4) R. Génin, H. Beil, R. Joly et M. Ribrag, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 691.

(5) T. Springer et W. Wiedeman, *Z. Naturforschung*, 15 A, 1960.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Influence de l'acide nitrique sur la sensibilité aux particules α des plaques nucléaires, et sur l'effacement des traces.* Note (*) de M. **Robert Chasset**, présentée par M. René Fabre.

Des plaques nucléaires α plongées dans l'acide nitrique dilué, puis lavées à l'alcool, ne voient leur sensibilité diminuée que si l'irradiation ultérieure α a lieu dans les 15 mn suivant la sortie du bain de rinçage. Lorsqu'on imprègne une plaque de polonium en solution nitrique, on peut considérer que les traces α ne s'inscrivent qu'à partir du moment où la plaque sort du bain.

Au cours d'un travail sur les modalités de fixation du polonium en solution aqueuse acide par l'émulsion sensible de plaques nucléaires α (1), on a été amené à immerger, durant plusieurs heures, de telles plaques dans des solutions nitriques de polonium de concentration en acide N/10. Après pénétration d'ions polonium dans la couche sensible, certaines des traces α étaient enregistrées *pendant* l'immersion, les autres l'étant *après* rinçage et séchage des plaques, puis conservation à sec avant développement.

Avant de chercher à interpréter les résultats relatifs à la fixation du polonium sur ces plaques, il était nécessaire de rechercher, d'une part, si pendant l'immersion l'image latente des traces formées pouvait être effacée par action de l'acide nitrique du bain; d'autre part, si, dans certaines conditions, cette action de l'acide, quand elle était préalable à l'irradiation, pouvait modifier la sensibilité de l'émulsion pour les rayons α émis après immersion; enfin, si l'action préalable de l'acide nitrique pouvait augmenter de façon gênante la régression ultérieure de l'image latente.

La technique générale utilisée au cours de cette étude préalable a été la suivante : la source α utilisée était une lame de cuivre poli, activée une fois pour toutes par dépôt électrolytique de polonium en solution nitrique. Cette source, après séchage, était disposée, dans chacune des expériences ici décrites, parallèlement à la plaque photographique et maintenue à faible distance de l'émulsion par interposition d'un petit cadre en carton paraffiné, évidé dans sa partie centrale, de 1,5 mm d'épaisseur. On localisait ainsi une zone d'irradiation rectangulaire, et l'on évitait tout contact de l'émulsion avec le polonium ou avec le cuivre. D'autre part, compte tenu de la longueur du parcours α du polonium dans l'air à la pression atmosphérique, la distance lame-plaque était négligeable, c'est-à-dire que la longueur des traces α enregistrables était sensiblement maximale.

Dans toutes les expériences, la durée de l'irradiation était de 3 mn.

L'ensemble des essais a été réalisé dans un intervalle de temps assez court pour que la décroissance du polonium sur la source ne soit pas à prendre en considération. Après chaque irradiation, le développement de la plaque était réalisé par immersion de 14 mn à 18° dans le révélateur

suivant : métol, 1 g; hydroquinone, 4 g; sulfite neutre de sodium anhydre, 75 g; carbonate neutre de sodium anhydre, 50 g; bromure de potassium, 2,5 g; eau, quantité suffisante pour 1 l. Le fixage était réalisé, comme d'habitude, en solution concentrée de thiosulfate de sodium.

On a comparé les résultats obtenus, d'une part, avec des plaques non traitées; d'autre part, avec des plaques préalablement immergées dans l'acide nitrique dilué, puis rincées, par agitation de 15 s chaque fois, dans trois cristallisoirs à 95°, successivement. Les plaques témoins, qui n'avaient subi aucun trempage préalable, portaient en moyenne, dans les conditions de l'essai, 72 traces α par champ microscopique, exploré dans des conditions d'observation standard. Le développement et la numération ont toujours été faits dans ces mêmes conditions.

a. Les plaques immergées dans l'acide nitrique dilué *avant* irradiation, puis lavées à l'alcool, ont d'abord été irradiées après un temps de séchage et conservation préalable compris entre 16 mn et 4 h 30 mn. On a fait varier les durées d'immersion préalable dans l'acide jusqu'à 22 h pour l'acide nitrique N/10, jusqu'à 23 h 30 mn pour l'acide nitrique N/5, et jusqu'à 3 h 50 mn pour l'acide nitrique N/2. Dans tous les cas, quelles que soient les modalités de traitement préalable acide rentrant dans ces limites, on a obtenu un nombre de traces voisin de 72 par champ, et ces traces, examinées individuellement à plus fort grossissement avec un objectif à immersion, présentaient toutes un aspect continu parfaitement normal. Le traitement préalable effectué semble donc être sans effet à la fois sur le nombre des images et sur le nombre de grains de chacune d'entre elles.

Dans une deuxième série d'essais, on a supprimé le lavage à l'alcool après trempage dans l'acide : les plaques, après immersion de 1 h dans l'acide nitrique N/10, ont été séchées 22 h 30 mn sans rinçage préalable, puis irradiées; elles ont donné, elles aussi, un nombre de traces par champ voisin de 72, toutes ces traces ayant un aspect continu. Le lavage à l'alcool après imprégnation et avant irradiation n'est donc pas nécessaire.

Par contre, si, après immersion dans l'acide nitrique, les plaques sont rapidement lavées à l'alcool, comme il est dit plus haut, puis irradiées *aussitôt après* la sortie du dernier bain d'alcool, les traces qu'on obtient sont presque toutes discontinues : on n'en discerne guère qu'une sur cinq qui présente un aspect continu normal. Plus l'irradiation est proche du traitement par l'acide nitrique, plus cet effet s'accentue. Après un intervalle de temps de plus de 15 mn entre les deux opérations, toutes les traces redeviennent continues, et l'on enregistre de nouveau un nombre voisin de 72 par champ.

Nous en déduisons qu'une plaque plongée, pour être imprégnée, dans une solution nitrique de polonium enregistrera la totalité des traces formées après la 15e minute qui suit la sortie du bain d'alcool, tandis que 60 % seulement environ de celles qui sont formées pendant les quinze premières minutes seront enregistrées.

b. Pour étudier le comportement des plaques immergées dans l'acide *avant*, mais aussi *après* irradiation, on plongeait, pendant un temps déterminé, les plaques dans l'acide nitrique N/10, puis on les retirait de ce bain acide, on les secouait seulement pour les égoutter, et on les soumettait aussitôt à l'irradiation, sans rinçage préalable. Dès la fin de l'irradiation, elles étaient replongées dans le même acide, pendant des temps variables, puis rincées à l'alcool et développées sans retard. On constatait alors que les traces α étaient discontinues, plus longues que celles qui étaient formées à sec, et s'effaçaient progressivement. Lorsqu'une plaque a séjourné, après son irradiation, plus de 30 mn dans l'acide, et qu'elle a été développée aussitôt après rinçage, on ne retrouve plus de traces α au développement. Si, au contraire, aussitôt après l'irradiation, la plaque est rincée à l'alcool et développée immédiatement, on vérifie que le nombre de traces totalement effacées est faible et qu'il y en a environ une sur cinq qui présente un aspect continu.

Nous déduisons de ces essais qu'une plaque plongée dans une solution nitrique de polonium, pour y être imprégnée, n'enregistrera de toutes les traces formées pendant son immersion, qu'un nombre ne représentant qu'environ 20 % des traces α produites, et cela pendant les quinze dernières minutes seulement de son immersion.

c. L'étude du comportement des plaques irradiées sans immersion acide préalable, mais immergées dans l'acide *après* irradiation, a été effectuée également. L'image latente des traces formées pendant l'irradiation s'efface alors rapidement : après 1 h 20 mn environ de séjour dans l'acide, on ne retrouve pratiquement plus de traces après développement. L'effacement est cependant moins rapide que précédemment.

d. Si les plaques sont immergées dans l'acide nitrique, puis rincées à l'alcool, puis irradiées après 30 mn de séchage et stockées ensuite 15 jours avant d'être développées, on peut encore compter, par champ, 72 traces α, d'aspect bien continu, comme dans le cas des plaques témoins. Par conséquent, on peut estimer que des irradiations prolongées d'une durée inférieure à 15 jours ne sont pas perturbées par la régression de l'image latente.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) Plaques nucléaires Ilford C_2 de 25 μ d'épaisseur, utilisées 20 mois après leur fabrication.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la période de désintégration du* ^{65}Zn. Note (*) de MM. **Ion I. Agîrbiceanu** et **Vasile Tatu**, transmise par M. Horia Hulubei.

Un petit nombre de radioéléments ont leurs périodes connues avec une grande précision. Cela est vrai surtout dans le cas des radioisotopes à vie moyenne relativement longue, de quelques mois à quelques dizaines d'années. Les mesures réclament dans ce cas des appareils détecteurs électriques très stables pendant des mois, et capables d'enregistrer un grand nombre de phénomènes élémentaires. Il semble que la méthode différentielle, des deux chambres d'ionisation, introduite dès 1911 par E. Rutherford en Radioactivité, est encore celle qui donne les meilleurs résultats dans certains cas. Avec cette méthode, M. J. Tobailem (1) a trouvé pour ^{65}Zn une période $T_{1/2} = 245{,}0 \pm 0{,}8$ jours.

Nous avons utilisé une méthode spectrographique pour mesurer la période du ^{65}Zn. Dans ce but, nous avons suivi, pendant dix mois environ, les intensités des raies : 3345,02, 3302,94 et 3282,33 Å du zinc par rapport aux raies les plus proches du cuivre : 3337,84, 3307,95, 3273,96 et 3247,54 Å. Les détails des mesures seront donnés ailleurs (8).

On a obtenu finalement des droites

$$\Delta D_1 - \Delta D = 0{,}434\,\lambda(t - t_1),$$

où λ, constante de désintégration; ΔD, le noircissement des plaques photographiques en unités de logarithmes décimaux; $t - t_1$, l'intervalle de temps entre deux déterminations.

La pente commune des droites nous a donné

$$\lambda = (3{,}215 \pm 0{,}018).10^{-8}\,s^{-1},$$

d'où

$$T_{\frac{1}{2}} = (249{,}7 \pm 1{,}4)\,d.$$

Les résultats suivants ont été obtenus par d'autres méthodes :

C. Perrier et al. (2)	245 *d*
Ch. W. Strain (3)	235 ± 20 *d*
R. Sagane (4)	210 ± 30 *d*
J. Livingood et G. T. Seaborg (5)	250 ± 5 *d*
J. Tobailem (6)	245 ± 0,8 *d*
K. W. Geiger (7)	243,5 ± 0,8 *d*

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) J. Tobailem, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 553.
(2) C. Perrier, M. Santangelo et E. Segré, *Phys. Rev.*, 53, 1938, p. 104.
(3) Ch. W. Strain, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 1021.
(4) R. Sagane, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 31.
(5) J. Livingood et G. T. Seaborg, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 457.
(6) J. Tobailem, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 783.
(7) K. W. Geiger, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1539.
(8) V. Tatu, *Studii și Cercetări de Fizică*, 12, n° 3, 1961.

(*Institut de Physique atomique, Bucarest, Roumanie.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Un spectrographe à modulation d'accord pour l'étude de la résonance nucléaire des ferromagnétiques.* Note de M. **Jean-Noël Aubrun**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — La fréquence de résonance nucléaire des corps ferromagnétiques présente la particularité d'être pratiquement indépendante du champ magnétique extérieur. Le problème expérimental semble donc analogue à celui rencontré en résonance quadrupolaire. Cependant les raies sont ici bien plus intenses, mais aussi bien plus larges qu'en résonance quadrupolaire (1 MHz au lieu de 10 kHz environ), et même plus larges que la courbe de résonance de la cavité électromagnétique qui sert à les observer. Cette difficulté particulière se trouve résolue par le spectrographe de principe nouveau que je décris.

Principe. — Les variations du coefficient de surtension Q d'un circuit résonnant dans lequel se trouve placé un échantillon de matière, sont proportionnelles à celles de l'énergie absorbée par l'échantillon, pour autant que celles-ci soient faibles vis-à-vis de l'énergie totale dissipée par le circuit. Les variations de Q avec la fréquence représentent donc la courbe d'absorption de l'échantillon, aussi ce spectrographe consistera-t-il en un Q-mètre à enregistrement automatique en fonction de la fréquence.

Soit un circuit résonnant excité par un signal de fréquence f et d'amplitude constante; lorsque ce circuit est accordé, l'amplitude du signal aux bornes est proportionnelle à Q. Si l'on désire déterminer Q pour une autre valeur de f, on doit accorder le circuit sur cette nouvelle valeur. Or il est possible de réaliser ces opérations de façon dynamique.

Supposons en effet f fixée. Faisons varier périodiquement un élément réactif du circuit, à la fréquence F_m. L'amplitude du signal aux bornes passe par un maximum, proportionnel à Q, au moment où le circuit est accordé. Après détection, on obtient un signal d'allure impulsionnelle à la fréquence F_m (*fig.* 1), dont la « crête » est proportionnelle à Q.

Si maintenant f varie, sans toutefois prendre des valeurs extérieures au domaine couvert par la modulation d'accord, et lentement devant la variation de l'élément réactif, afin qu'on la puisse considérer comme constante au moment de l'accord, alors la valeur de crête du signal détecté donnera Q en fonction de f.

Le signal de fréquence f peut être modulé en fréquence à la fréquence F; le signal impulsionnel, détecté par un détecteur de crête, donne alors un signal de fréquence F.

La modulation d'accord doit être assez lente pour permettre au circuit d'une part, au système de spins d'autre part, d'atteindre le régime permanent, ce qui conduit à prendre : $F_m \ll f/Q$ et $F_m \ll \delta\nu$, $\delta\nu$ étant la largeur de raie intrinsèque. Par ailleurs, le signal de résonance, qui module les

« impulsions » de fréquence F_m, contient un certain nombre d'harmoniques de F que la détection de crête ne doit pas affaiblir, ce qui conduit à la condition $F < F_m/100$.

Schéma du spectrographe. — Il est décrit par la figure 2.

Réalisation. — Un spectrographe a été réalisé selon les précédents principes, en vue de l'étude du cobalt, dont la raie de résonance nucléaire est voisine de 213 MHz, la largeur macroscopique de 800 kHz ([1]), et la largeur de raie intrinsèque de 140 kHz ([2]). Il est alimenté par un wobulateur (W) délivrant une tension de 10 mV sous 75 Ω; la wobulation s'effectue à 50 Hz avec une excursion de fréquence pouvant atteindre ± 10 MHz. Une sortie spéciale donne une tension proportionnelle à la fréquence, utilisée pour le balayage horizontal de l'oscilloscope (Os).

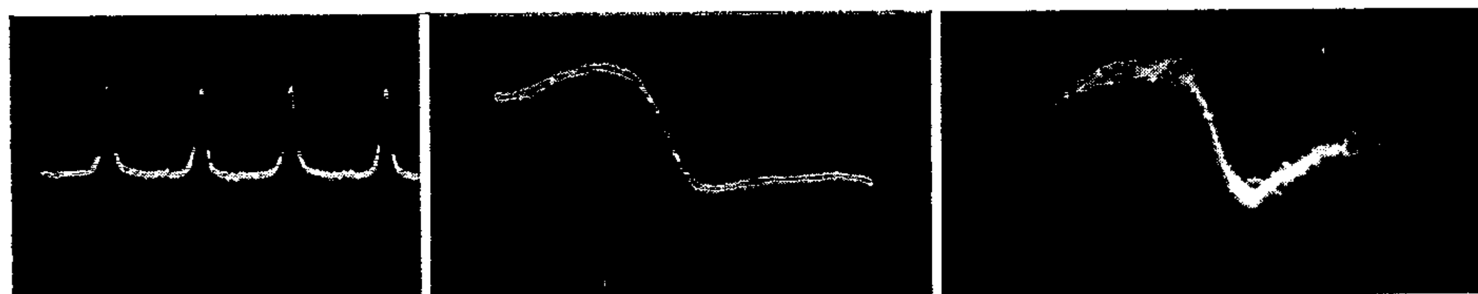


Fig. 1. Fig. 4. Fig. 5.

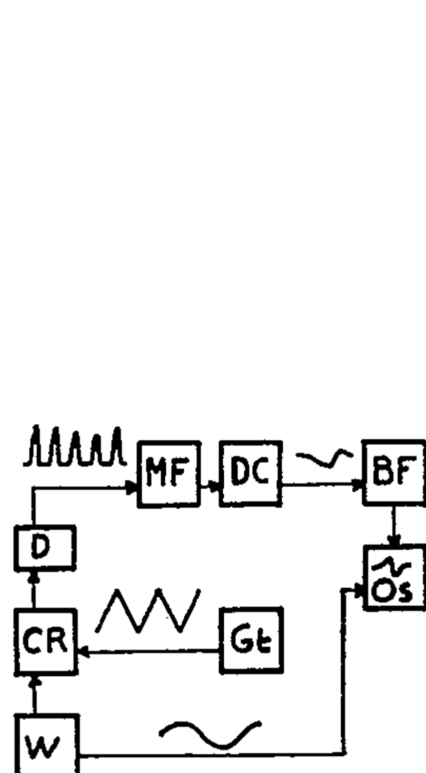


Fig. 2.

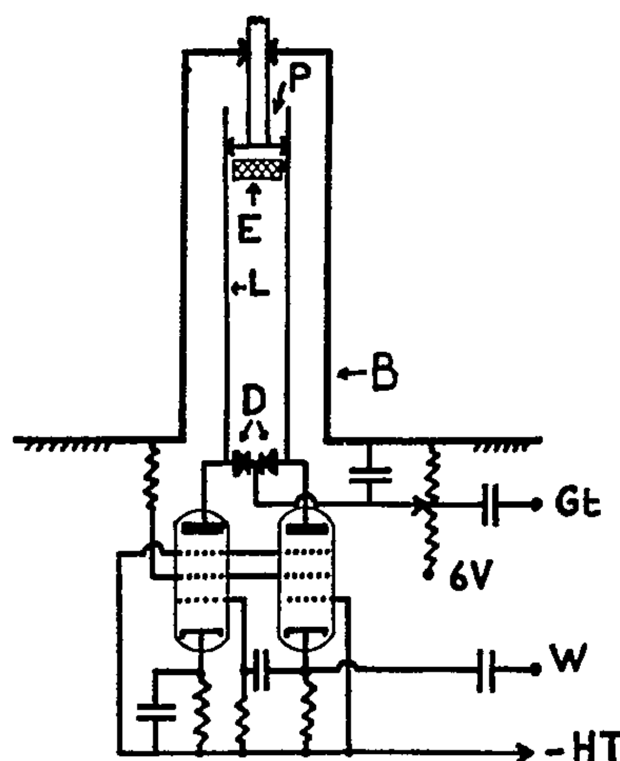


Fig. 3.

Fig. 1. — Réponse du circuit résonnant en fonction de la capacité.

Fig. 2. — Schéma du spectrographe.

W, wobulateur; CR, circuit résonnant; Gt, générateur de signaux triangulaires; D, détecteur; MF, amplificateur à large bande; DC, détecteur de crête; BF, amplificateur basse fréquence; Os, oscilloscope.

Fig. 3. — Schéma du circuit résonnant.

L, ligne de Lecher; E, échantillon; D, diodes « Varicap »; P, piston mobile; B, blindage.

Fig. 4. — Oscillogramme de la raie obtenue avec 1 g de cobalt.

Fig. 5. — Oscillogramme de la raie obtenue avec 250 mg de cobalt.

Le circuit résonnant (CR), constitué par une ligne de Lecher blindée, est attaqué symétriquement par les plaques de deux penthodes à faible capacité de sortie (1,9 pF) 6 CB 6 (fig. 3).

La modulation d'accord est effectuée par deux diodes à capacité variable « Varicap », dont la polarisation périodique est commandée par un générateur de signaux triangulaires à 15 kHz (Gt). Ce type de diodes rend possible une variation rapide de capacité, mais ne conserve un Q constant (environ 400 ici), que dans un faible domaine de polarisation, ce qui limite la largeur de balayage (4 MHz ici).

Le signal HF, prélevé aux bornes de la ligne, est détecté, et les « impulsions » obtenues sont amplifiées par un amplificateur à large bande (10 kHz à 3 MHz) (MF).

Un détecteur de crête fait suite, et le signal obtenu est amplifié par l'amplificateur BF (5 à 2 000 Hz de bande passante).

Résultats. — Ce spectrographe permet de détecter la raie de résonance du cobalt avec une masse de ce corps inférieure au demi-gramme. Le signal est intense avec 1 g (*fig.* 4), pour 250 mg le bruit est déjà apparent (*fig.* 5). Cette limitation de la sensibilité provient principalement du bruit de l'étage d'entrée MF qui réduit les performances du détecteur de crête (taux de modulation détecté de l'ordre de 10^{-3}).

Conclusion. — Une sensibilité supérieure pourrait être d'un grand avantage pour d'autres métaux ou alliages; mais les premiers résultats obtenus seraient notablement améliorés en dotant le spectrographe d'un amplificateur MF à faible bruit. Une sensibilité plus grande encore pourrait être obtenue en adaptant au cas présent la méthode de détection synchrone; il suffirait pour cela que le wobulateur soit doublement modulé en fréquence et qu'on dispose d'un détecteur synchrone suivi d'un enregistreur, en lieu et place de l'oscilloscope.

(1) A. M. Portis et A. C. Gossard, *J. Appl. Phys.*, supplément au vol. 31, n° 5, mai 1960, p. 205 S.

(2) M. Weger, E. L. Hahn et A. M. Portis, *J. appl. Phys.*, supplément au vol. 32, n° 3, mars 1961, p. 124 S.

CHIME PHYSIQUE. — *Nouvelles recherches sur l'existence de cations complexes de structure définie dans les solutions d'électrolytes.* Note (*) de MM. **Antonio da Silveira, Manuel A. Marques** et **Noemio M. Marques**, présentée par M. Francis Perrin.

On donne les fréquences et les facteurs de dépolarisation de certaines bandes Raman observées dans les solutions des sels de magnésium et d'aluminium, dans l'eau légère et dans l'eau lourde, qu'on attribue à des cations complexes de la forme Me $(OH_2)_6$ et Me $(OD_2)_6$. Avec certaines hypothèses on peut calculer les fréquences propres de ces complexes et celles-ci sont voisines des fréquences expérimentales.

De recherches faites naguère, par l'effet Raman (1), sur l'existence de cations complexes de structure définie dans les solutions concentrées d'électrolytes, il ressortait avec une certaine évidence que de tels complexes sont effectivement présents notamment dans les solutions des sels de magnésium, aluminium, cuivre et zinc.

Un calcul un peu simpliste avait montré que la configuration d'énergie minimale était celle d'un complexe octaédrique à 6 mol d'eau coordonnées autour d'un cation Mg^{++}, par exemple, complexe dont la vibration totalement symétrique devait avoir une fréquence d'environ 800 cm^{-1}, voisine des fréquences expérimentales qu'on pouvait attribuer à ces complexes.

Ces résultats expérimentaux ont été confirmés d'abord par J. P. Mathieu (2) qui a étudié, par l'effet Raman, des cristaux et solutions aqueuses de certains sels; et plus récemment par R. Lafont (3).

Nous avons repris il y a quelque temps ces recherches; nous les avons complétées par une mesure précise du facteur de dépolarisation des bandes Raman, et nous avons fait une étude parallèle de quelques solutions dans l'eau lourde.

TABLEAU I.

Cl_2Mg Sol. OH_2 ν.	ρ.	Cl_2Mg Sol. OD_2 ν.	ρ.	$(NO_3)_2Mg$ Sol. OH_2 ν.	ρ.	SO_4Mg Sol. OH_2 ν.	ρ.
240	dp	?	?	240	dp	240	dp
315	dp	?	?	315	dp	?	?
360	<0,2	344	<0,2	365	<0,2	365	<0,2

Cl_3Al Sol. OH_2 ν.	ρ.	Cl_3Al Sol. OD_2 ν.	ρ.	$(NO_3)_3Al$ Sol. OH_2 ν.	ρ.	$(SO_4)_3Al_2$ Sol. OH_2 ν.	ρ.
340	0,8	313	0,8	340	0,8	340	0,8
447	dp	433	dp	450	dp	-	-
525	<0,2	503	<0,2	524	<0,2	529	<0,2

Cette Note contient les résultats obtenus avec les solutions des sels de magnésium et d'aluminium. Des détails et d'autres résultats, notamment sur les solutions des sels de béryllium, seront publiés ailleurs ([4]).

En plus des fréquences propres attribuables aux ions NO_3 et SO_4 et aux molécules OH_2 et OD_2 nous avons trouvé les fréquences ν et les facteurs de dépolarisation ρ indiqués dans le tableau (I) :

Nous avons fait varier la concentration dans H_2O. Les données ci-dessus se rapportent à une concentration maximale : 7 N pour les chlorures et nitrates, 5,5 N pour les sulfates; pour les chlorures, dans D_2O, elle était 4,5 N. Les points d'interrogation signifient que les bandes prévues n'ont pas été observables. Toutes sont d'ailleurs assez faibles.

Voici quelles attributions nous proposons pour ces fréquences (dans l'eau légère) :

(1) Mg, $\nu_1 = 350$ cm^{-1}; Al, $\nu_1 = 525$ cm^{-1}; $\rho < 0,2$: vibration totalement symétrique des complexes octaédriques;

(2) Mg, $\nu_2 = 315$ cm^{-1}; Al, $\nu_2 = 450$ cm^{-1}; dépolarisées : vibration doublement dégénérée active dans le Raman;

(3) Mg, $\nu_3 = 240$ cm^{-1}, dépolarisée; Al, $\nu_3 = 340$ cm^{-1}; $\rho = 0,8$: vibration triplement dégénérée.

Pour le calcul des fréquences de la vibration totalement symétrique, nous admettons que les molécules d'eau vibrent en entier par rapport à l'ion central dans un complexe ayant la symétrie de l'octaèdre régulier et que l'énergie potentielle de ce complexe a pour valeur

$$U(r) = -\frac{\mu + \mu'}{r^2} Ze + D\frac{(\mu + \mu')^2}{r^3} + \frac{\mu'^2}{2\alpha} + U_1(r) + U_2(r),$$

où Ze est la charge de l'ion central; r la distance du cation à l'oxygène des molécules d'eau; α la polarisabilité électrique de ces dernières.

$-[(\mu + \mu')/r^2]\,Ze$ est l'énergie d'attraction électrostatique entre le cation et la molécule OH_2 polarisée; μ est son moment dipolaire permanent et μ', qui dépend de r, son moment induit. Nous avons pris $\mu = 1,87$ debye. Pour le rayon d'équilibre des complexes, donné plus loin, nous avons trouvé $\mu' = 1,83$ debye dans le cas de $Mg(OH_2)_6$ et $\mu' = 3,25$ debye dans le cas de $Al(OH_2)_6$.

$D\,[(\mu + \mu')^2/r^3]$ est l'énergie de répulsion mutuelle dipolaire des molécules d'eau; $D = 1,18$ est un facteur numérique calculé par Bernal et Fowler ([5]) pour une configuration octaédrique.

$+(\mu'^2/2\alpha)$ représente l'énergie quasi élastique de polarisation de OH_2 ($\alpha = 1,48.10^{-24}$ C. G. S.).

$U_1(r) = -(C/r^6) + (b_{12}/r^n)$ est l'énergie due aux actions de courte portée ([6]) entre le cation et la molécule OH_2 assimilée à des atomes de gaz rares, en notre cas le néon.

$U_2(r) = -(C'/r^6) + (b_{12}/r^n)$ est l'énergie des actions mutuelles du même type entre les molécules OH_2.

Nous ne pouvons développer ici les calculs qui nous ont permis de déterminer — par la méthode de Lennard Jones ([6]), ([7]) — les valeurs des constantes C, C′, b_{12} et b_2.

Le tableau (II) donne l'ensemble de nos résultats : fréquences observées, énergie de formation $U(r_0)$ en kilocalories par ion-gramme (r_0 étant la distance d'équilibre de l'ion à l'oxygène) et fréquence totalement symétrique ν_1 calculée.

TABLEAU II.

	$Mg(OH_2)_6$.				$Al(OH_2)_6$.			
	$U(r_0)$.	ν_1.	ν_2.	ν_3.	$U(r_0)$.	ν_1.	ν_2.	ν_3.
Observé...	–	360	315	240	–	525	450	340
Calculé...	350 335*	425	–	–	780 840*	700	–	–

Nous pensons qu'on peut identifier l'énergie d'hydratation du cation avec celle de la fixation autour de celui-ci de la première couche à 6 mol d'eau. Les valeurs marquées d'un astérisque sont prises dans le travail de Bernal et Fowler ([7]).

L'accord entre fréquences observées et calculées, bien qu'il ne soit pas parfait, est satisfaisant, étant données les approximations.

Pour les complexes du magnésium et de l'aluminium le rapport $\nu_1(OH_2)/\nu_1(OD_2)$ des valeurs mesurées donne 1,04. Dans l'hypothèse où — toute chose égale d'ailleurs — seule la masse de H est remplacée par la masse de D, le rapport théorique est 1,05.

Pour les fréquences dégénérées, avec la même hypothèse, on obtient, dans le cas des complexes de l'aluminium :

$$\text{Calculé : } \frac{\nu_2(OH_2)}{\nu_2(OD_2)} = 1{,}04, \qquad \frac{\nu_3(OH_2)}{\nu_3(OD_2)} = 1{,}08;$$

$$\text{Observé : } \frac{\nu_2(OH_2)}{\nu_2(OD_2)} = 1{,}05, \qquad \frac{\nu_3(OH_2)}{\nu_3(OD_2)} = 1{,}08.$$

Nous pensons que cette concordance peut justifier les attributions que nous proposons.

(*) Séance du 12 juin 1961.

([1]) A. DA SILVEIRA et E. BAUER, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 416; A. DA SILVEIRA, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1035; A. DA SILVEIRA, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 380.

([2]) J.-P. MATHIEU, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 896.

([3]) R. LAFONT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1481.

([4]) M. A. MARQUES, *Thèse*, Rev. Fac. Ciênc. (Lisboa), 1961.

([5]) J. BERNAL et R. FOWLER, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 515.

([6]) J. E. LENNARD JONES et P. A. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc.*, A, 109, 1925, p. 476; J. E. LENNARD JONES et B. M. DENT, *Proc. Roy. Soc.*, A, 112, 1926, p. 230; B. A. BUCKINGHAM, *Proc. Roy. Soc.*, A, 168, 1938, p. 264.

([7]) V. HIRSCHFELDER, CURTISS et BIRD, *Molecular Theory of gases and liquide*, Michigan, 1954, p. 964.

(*Faculté des Sciences de Lisbonne, Laboratoire de Physique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la nature des produits d'oxydation du manganèse.* Note (*) de MM. **Florent Bouillon** (1), **Charles Deville** et Mme **Marcelle Jardinier-Offergeld** (2), transmise par M. Jean Timmermans.

On admet généralement qu'il se forme plusieurs oxydes sur le manganèse, soit parce que l'oxyde paraît constitué de plusieurs couches distinctes (3), (4), soit parce qu'ils sont détectés par rayons X (3), (5).

Ont été mis en évidence par rayons X (5) :

de 500 à 825°C : MnO vert, sous un mélange de $Mn_3O_4 + Mn_2O_3$;

de 825 à 1000°C : MnO vert et MnO noir, sous une couche de Mn_3O_4.

Nous avons complété ces données en déterminant par rayons X et par diffraction électronique la nature des oxydes formés entre 200 et 1000°C.

Le métal oxydé était sous forme de plaquettes d'origine électrolytique (Standard Spectrographique Johnson, Matthey et Co, ou métal déposé au laboratoire).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.

Tableau I.

Domaine de T°C.	Examen par D. E. par réflexion.	Examen par rayons X. Échantillon broyé.
200 à 350......	Mn_3O_4	-
350 à 500......	Mn_3O_4	MnO
600 à 800......	-	$MnO + Mn_3O_4 + Mn_2O_3$ constituant le plus important MnO
900 à 1 000......	-	$MnO + Mn_3O_4$ en quantités équivalentes

On constate donc que de 200 à 350°C la diffraction électronique indique la présence en surface du composé Mn_3O_4. C'est un film présentant des teintes d'interférence.

De 350 à 500°C, on trouve toujours Mn_3O_4 en surface (*fig.* 1, tableau II). Les rayons X permettent de détecter un mélange de αMn et de MnO. La masse du film d'oxyde est donc constituée de MnO, il est recouvert d'une fine pellicule de Mn_3O_4 qui passe inaperçue aux rayons X.

De 600 à 800°C, le diagramme de poudre est caractéristique d'un mélange de $Mn + MnO + Mn_3O_4 + Mn_2O_3$.

Au-dessus de 680°C, le manganèse est d'ailleurs sous sa forme β conservée grâce à la trempe.

C'est vers 700°C que Mn_2O_3 est le plus abondant.

MnO reste toujours le constituant principal.

De 900 à 1000°C, on trouve βMn, MnO et Mn_3O_4; MnO et Mn_3O_4 sont présents en quantités équivalentes.

Mn_2O_3 ne se forme plus à 900°C.

Enfin, si l'on attend l'oxydation complète du manganèse on assiste à la transformation totale de MnO en Mn_3O_4.

TABLEAU II.

R.	I.	d.		d tables.	I tables.
5,2	mF	4,98	Mn_3O_4	4,92	20
8,4	F	3,08	-	3,08	31
9,0	f	2,87	-	2,87	8
9,4	F	2,75	-	2,75	63
10,4	F	2,48	-	2,48	100
10,9	mF	2,37	-	2,36	13
12,6	f	2,05	-	2,03	15
14,4	mF	1,79	-	1,79	18
15,2	f	1,70	-	1,70	5
15,7	f	1,65	-	1,64	5
16,4	mF	1,57	-	1,57	50
16,8	TF	1,54	-	1,54	50
17,9	f	1,44	-	1,44	18
19,3	f	1,34	-	1,34	8
20,4	f	1,27	-	1,28	13
21,3	f	1,21	-	1,24	4
21,8	f	1,17	-	1,19	5
23,1	f	1,12	-	1,12	4

Le tableau III donne les valeurs obtenues au diffractomètre à compteur Geiger.

TABLEAU III.

θ°.	d.	I.	$\frac{I}{I_1}$ Mn_2O_3.		d_T.	$I_T L_T$ (Selwood (1)) Mn_2O_3.
11°24′	4,90	10	-	Mn_3O_4	4,92	-
14°40′	3,82	22	27	Mn_2O_3	3,82	20
18°18′	3,08	24	-	Mn_3O_4	3,08	-
19°42′	2,87	10	-	-	2,87	-
20°36′	2,75	36	-	-	2,75	-
20°54′	2,71	81	100	Mn_2O_3	2,71	100
22°12′	2,56	36	-	MnO	2,56	-
23°	2,48	33	-	Mn_3O_4	2,48	-
24°12′	2,36	19	23	Mn_2O_3	2,35	20
25°48′	2,22	100	-	MnO	2,22	-
26°42′	2,15	16	-	-	-	-
27°06′	2,12	16	-	Mn	2,10	-
28°30′	2,03	14	-	Mn_3O_4	2,03	-
28°48′	2,01	19	23	Mn_2O_3 + Mn	2,00	10
30°12′	1,92	19	-	Mn	1,90	-
31°42′	1,84	17	21	Mn_2O_3	1,84	20
32°36′	1,80	16	-	Mn_3O_4	1,79	-
35°36′	1,66	31	38	Mn_2O_3	1,66	40
38°09′	1,57	45	-	Mn_3O_4 + MnO	1,57	-
38°54′	1,54	26	-	Mn_3O_4	1,54	-
42°15′	1,44	14	17	Mn_2O_3 + Mn_3O_4	1,44	10
43°06′	1,42	16	20	Mn_2O_3	1,42	20

Sous faible pression partielle d'oxygène (10^{-3} mm Hg), MnO croît sous forme de « whiskers » particulièrement bien développés (*fig.* 2).

Ce phénomène est actuellement à l'étude au laboratoire.



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — D. E. Manganèse électrolytique oxydé 1 h 30 mn à 400°C. $p_{O_2} = 760$ mm Hg.

Fig. 2. — Manganèse électrolytique oxydé 1 h à 935°C.
$p_{H_2} = 760$ mm Hg. p_{O_2} partielle voisine de 3.10^{-3} mm Hg.
(G × 8 000).

Conclusions. — Nos résultats [6] s'accordent donc mieux avec les nouvelles données de Baldwin et coll. [5].

Nous avons détecté trois oxydes dont les caractéristiques cristallographiques concordent avec celles de MnO, Mn_3O_4 et Mn_2O_3.

Le domaine de stabibilité de Mn_2O_3 se situe entre 600 et 800°C.

Au-dessus de 800°C, il disparaît, sa pression de dissociation devient trop élevée.

Mn O est le constituant important à toutes températures.

(*) Séance du 29 mai 1961.

(1) Associé au Fonds National de la Recherche Scientifique.

(2) Chargée de Recherches au Fonds National de la Recherche Scientifique.

(3) R. S. GURNICK et W. M. BALDWIN Jr., *Trans. Amer. Soc. Metals*, 42, 1950, p. 308.

(4) J. PAÏDASSI et A. ECHEVERRIA, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 293.

(5) E. B. EVANS, C. A. PHALNIKER et W. M. BALDWIN Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 367.

(6) M. JARDINIER, *Thèse de Doctorat*, Bruxelles, 1956.

(7) T. E. MOORE, M. ELLIS et P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 856-866.

(*Laboratoire de Chimie minérale et analytique, Université de Bruxelles.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Dépôt de carbone pyrolytique dans les pores de graphites artificiels à partir de méthane. Influence de la température.* Note (*) de MM. **René Blanchard**, **Louis Bochirol**, **Claude Moreau** et **Joseph Philippot**, transmise par M. Louis Néel.

On montre qu'en dessous de 1 000°C le dépôt de carbone par décomposition de méthane se produit jusqu'à une profondeur de plusieurs dizaines de millimètres dans la porosité de supports graphités, et l'on indique le mécanisme probable de ces réactions.

On sait que, par décomposition thermique de méthane ou d'autres hydrocarbures au contact de surfaces de graphite portées à haute température (1900-2 100°C) on forme une couche superficielle de « pyrographite » dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs millimètres ([1]).

Une étude systématique de ces phénomènes nous a toutefois paru intéressante, les sites « actifs » du graphite pouvant jouer un rôle particulier pour la fixation du carbone, comme il est admis qu'ils le font dans de nombreux cas de chimisorption.

Bien que des essais d'imperméabilisation ([2]) aient montré qu'à 750-800°C la pyrolyse de vapeurs de benzène diluées par de l'azote peut se poursuivre jusqu'à une profondeur de quelques millimètres dans un support carboné poreux, on admet en général qu'avec le méthane la décomposition thermique en dessous de 1000°C ne conduit guère qu'à des dépôts de suies.

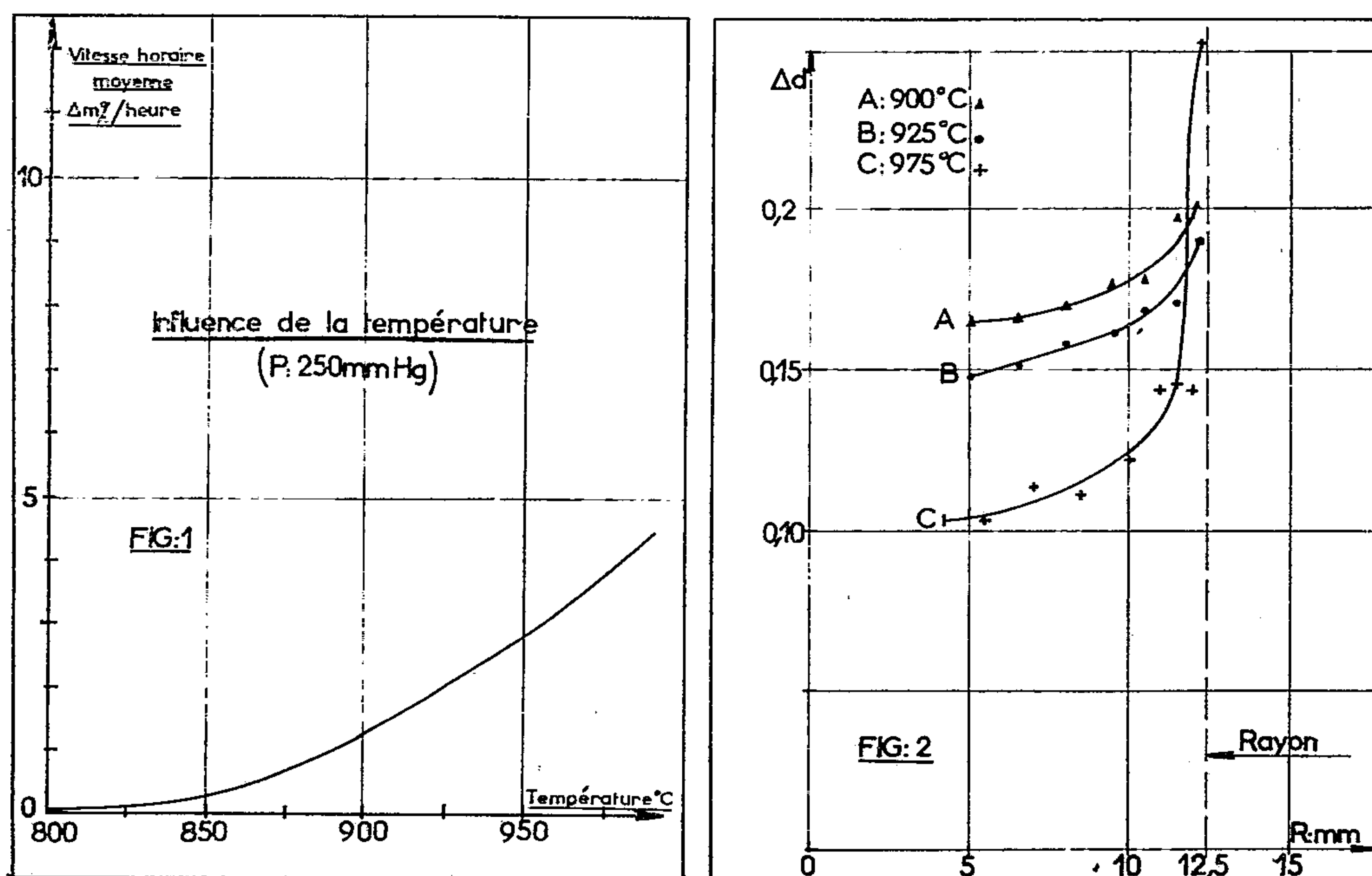
Nous avons pour cela déterminé d'abord par thermogravimétrie, la cinétique du dépôt de carbone sur des plaquettes de graphite artificiel d'épaisseur voisine du millimètre, à partir de méthane pur, entre 800 et 1000°C, pour diverses pressions. Si la vitesse de réaction est négligeable à 800°C, elle est déjà relativement importante à 900°C (*fig.* 1). La quantité de carbone déposé tend vers une limite pour $p = 1$ atm. C'est à cette pression que nous avons étudié l'effet de la température sur la profondeur de pénétration de la réaction.

Des échantillons ont été traités dans le méthane à 900, 925 et 975°C pendant des temps calculés d'après la figure 1, pour leur donner une augmentation de masse identique qui a été vérifiée à quelques dixièmes de pour-cent près. L'accroissement local de masse spécifique, déterminé par une méthode classique d'enlèvement de couches successives ([3]) est reporté sur la figure 2.

On remarque l'importance de la profondeur de pénétration du dépôt de carbone; celui-ci a lieu jusqu'au cœur d'un échantillon de diamètre 25 mm. Dans une autre expérience, à 925°C, nous avons mesuré un accroissement de densité atteignant encore 0,12 g/ml à une profondeur de 30 mm.

L'augmentation de masse spécifique est plus importante, et plus uniforme, à 900 et 925°C. L'accroissement superficiel de densité, plus élevé à 975°C, obture au moins partiellement la porosité ouverte périphérique, et réduit la densification en profondeur.

La réaction comporte un double mouvement de fluides dans la porosité : méthane venant de l'extérieur, hydrogène devant s'échapper vers celui-ci. Dans un cas semblable [oxydation : Walker et coll. ([3])] des calculs de diffusion précisant le rôle des transports de masse dans les pores ont été faits. Ils ne sont rigoureux que pour des solides ayant un spectre de pores étroit ([4]), ce qui n'est pas le cas des échantillons que nous avons étudiés.



Nous avons par contre vérifié l'importance de la concentration en hydrogène pour la bonne marche de la réaction : en effet la présence d'une proportion trop élevée de celui-ci modifie profondément le caractère du dépôt. C'est ainsi que la densification est complètement inhibée si la pression partielle d'hydrogène dépasse 20 % : il n'y a plus alors que dépôt de suie. La chimisorption d'hydrogène par le graphite, proche d'un maximum à ces températures ([5]), apparaît comme un facteur fondamental. C'est précisément en assurant en permanence une concentration suffisante en méthane que nous avons obtenu un dépôt de qualité satisfaisante.

Celui-ci est d'une grande dureté, présente l'éclat métallique, et un degré d'organisation déjà élevé pour un carbone déposé à température relativement basse, comme on l'a mis en évidence aux rayons X et par diffraction électronique sur un fragment de couche superficielle formée à 975°C. Le paramètre *c* est supérieur de 3 % à celui du graphite.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) A. R. G. Brown et W. Watt, *Industrial Carbon and Graphite Conf.*, S. C. I., London, 1958, p. 86.

(2) W. Watt, R. L. Bickerdike, A. R. G. Brown, W. Johnson et G. Hugues, *Nucl. Power*, février 1959, p. 86.

(3) P. L. Walker Jr, Rusinko Jr et L. G. Austin, *Advances in Catalysis*, 11, 1959, p. 184.

(4) A. Wheeler, *Advances in Catalysis*, 3, 1951, p. 250.

(5) J. P. Redmond et P. L. Walker Jr, *J. Phys. Chem.*, 64, n° 9, 1960, p. 1093.

(Centre d'Études nucléaires de Grenoble).

COUCHES MINCES. — *Conductibilité et effet Hall isotherme des couches minces de cobalt.* Note (*) de MM. **Henri Daridon** et **Antoine Colombani**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous donnons les premiers résultats expérimentaux concernant les couches minces de cobalt évaporées sous vide (10^{-6} mm Hg) sur des supports de silice polis optiquement. Nous n'insisterons pas sur les techniques de mesures analogues à celles que nous avons déjà utilisées ([1]).

Très brièvement, nos résultats sont les suivants :

1. Avant tout recuit des lames, l'observation sous vide des propriétés de conductibilité montre :

a. des phénomènes d'évolution de la résistance en fonction du temps qui sont identiques à ceux observés sur le nickel, d'ailleurs retrouvés par F. Savornin ;

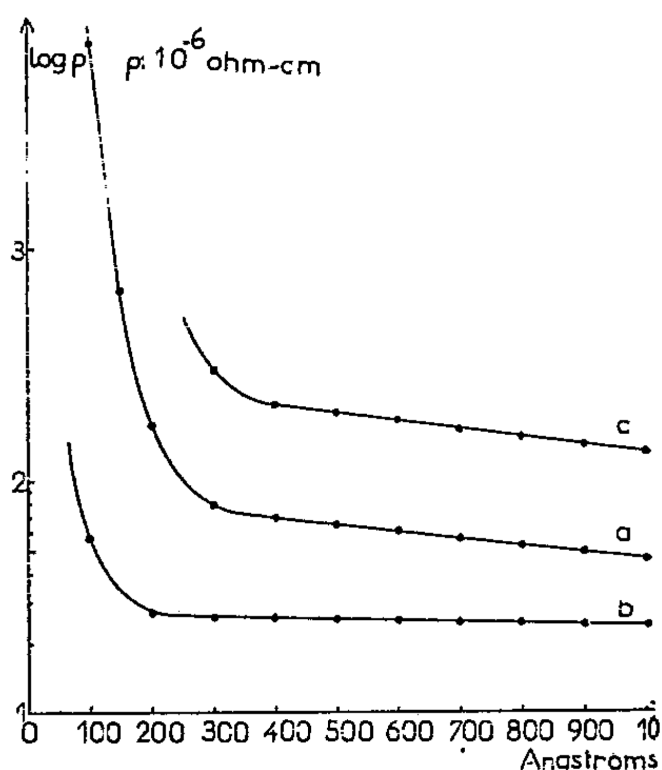


Fig. 1.

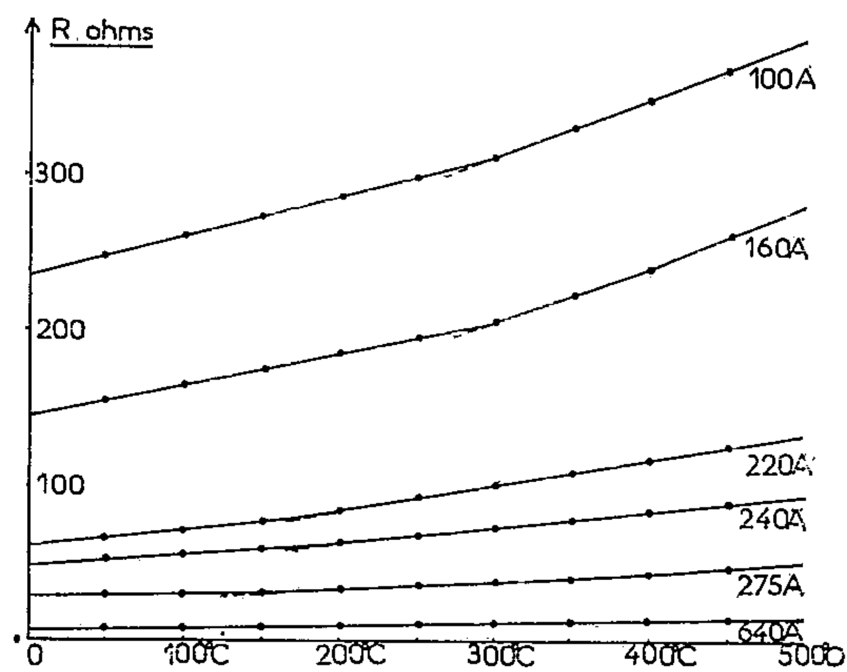


Fig. 2.

b. la courbe de résistivité-épaisseur (épaisseurs supérieures à 100 Å) affecte l'allure classique (*fig.* 1 *a*). La résistivité à 1000 Å vaut encore neuf fois celle du cobalt usuel.

2. Des phénomènes nouveaux apparaissent lorsqu'on élève la température du dépôt sous vide (*fig.* 2). Les courbes de résistivité tracées en fonction de la température présentent des changements de pente parfaitement réversibles et situés entre 200 et 300°C. Il s'agit là certainement de la manifestation électrique (pour des couches minces) des changements de structure hexagonal ⇌ cubique du cobalt. Ce phénomène de cristallisation a déjà été mis en évidence par Trillat ([2]), puis F. Savornin ([3]). Le phénomène électrique d'ailleurs s'accentue lorsque l'épaisseur décroît tandis qu'il disparaît au-dessus de 600 Å. Il semble qu'aux faibles épaisseurs

la proportion de cobalt hexagonal soit plus élevée que celle du cubique et peut-être même seule existante. Par contre, à partir de 600 Å, les deux phases existent certainement dès la formation du dépôt, ce qui atténue et même efface toute singularité dans la courbe $R = f(t)$. Nous nous proposons de faire d'ailleurs une étude systématique dans ce sens au diffractographe.

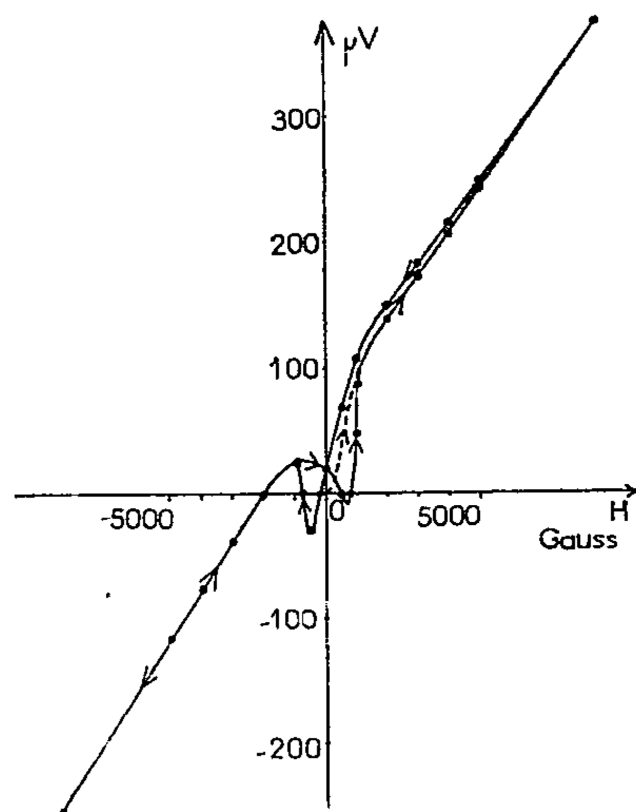


Fig. 3.

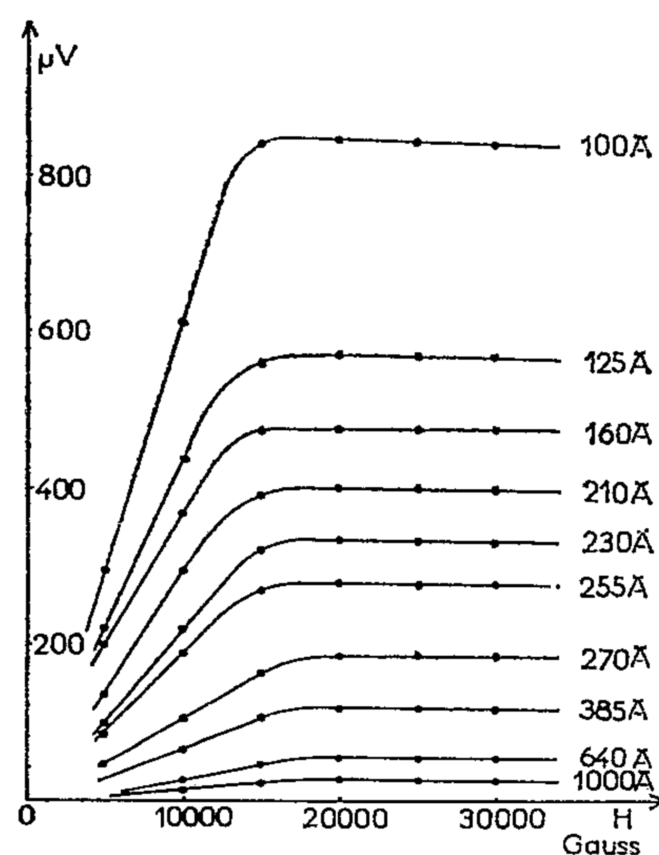


Fig. 4.

Après recuit, la courbe résistance-épaisseur (*fig.* 1 *b*) indique que le dépôt atteint dès 200 Å une résistivité constante de $23.10^{-6}\,\Omega.\text{cm}$ (comme pour nos dépôts de nickel ou de fer, cette valeur est trois fois et demi environ celle du métal origine).

3. Effet Hall perpendiculaire (intensité d'alimentation : 1 mA). — *a. Champs faibles.* — Dans les champs faibles la force électromotrice

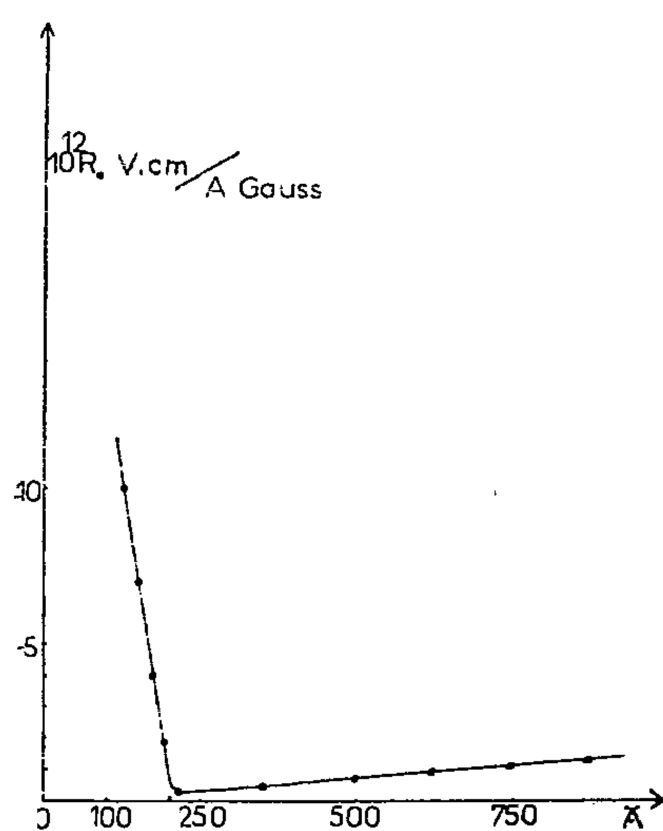


Fig. 5.

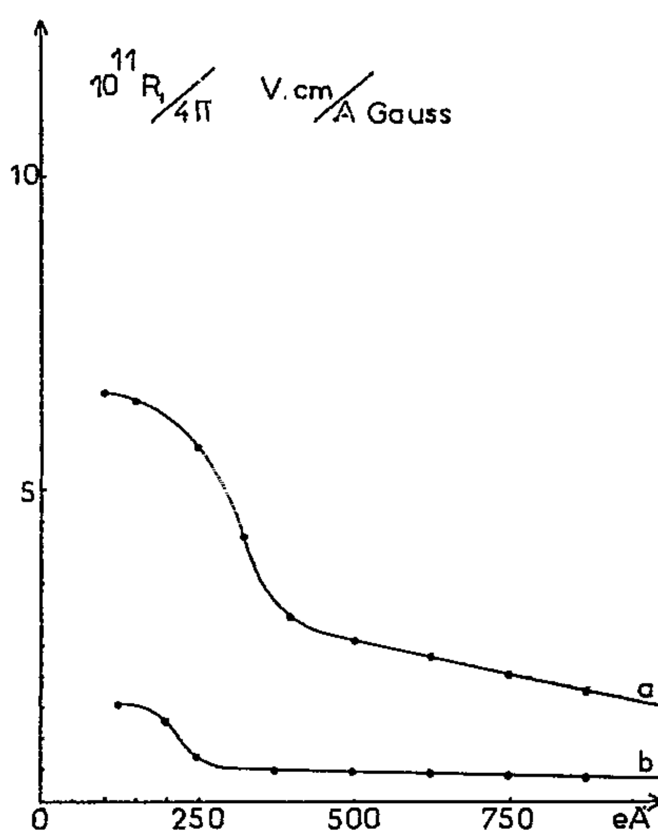


Fig. 6.

de Hall à température ambiante tracée en fonction du champ pour le cobalt non recuit, pour des épaisseurs inférieures à 600 Å, affecte l'allure générale donnée par la figure 3. Cette courbe parfaitement reproductible et réversible indique des inversions d'effet Hall qui, à première vue, paraissent attribuables à la présence des deux phases cubique et hexagonale. Ces inversions se produisent pour des champs pouvant atteindre 2 000 gauss.

Après recuit le phénomène disparaît, la courbe part normalement de l'origine.

b. Champs forts. — Pour des champs supérieurs à 5 000 gauss, les courbes d'effet Hall en fonction du champ (champ maximal : 33 000 gauss) sont représentées pour différentes épaisseurs par la figure 4. Le signe de l'effet Hall est positif, mais il est évident que ces courbes ne passent pas par l'origine. La constante ordinaire R_0 est négative, phénomène déjà connu et expliqué pour le cobalt massif.

Enfin les variations de R_0 (dépôt non recuit), déterminées expérimentalement à partir des courbes de la figure 4 en fonction de l'épaisseur, sont indiquées par la figure 5. Comme pour le nickel et le fer, il y a un minimum. Dans le cas du cobalt il est situé entre 200 et 250 Å. A partir de 750 Å on retrouve pour R_0 la valeur attribuée au cobalt usuel : $-1{,}3.10^{-12}$. Enfin les variations de R_1 sont représentées sur la figure 6. Elles décroissent fortement quand augmente l'épaisseur.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) A. COLOMBANI et P. HUET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1344.

(2) J.-J. TRILLAT, *Congrès de Microscopie électronique*, Toulouse, 1955, C. N. R. S.

(3) F. SAVORNIN, *Thèse*, Faculté des Sciences de l'Université d'Alger, 18 juin 1960.

(*Laboratoire de Physique des Couches Minces, Faculté des Sciences de Caen.*)

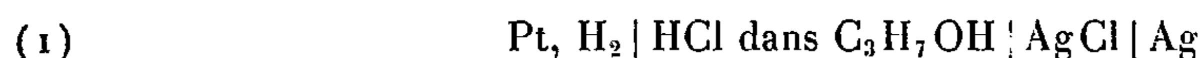
ÉLECTROCHIMIE. — *Potentiel normal de l'électrode* Ag/Ag Cl *dans le n-propanol.* Note (*) de MM. **André Tézé** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le potentiel normal de l'électrode Ag/AgCl, dans le *n*-propanol a été mesuré à 20 et 25°C, en utilisant une pile sans jonction liquide.

La détermination du potentiel normal dans les solvants non aqueux a été effectuée dans quelques alcools et cétones à la température de 25°C. Dans l'éthanol, en particulier, un certain nombre de valeurs ont été publiées ces dernières années ([1]) à ([7]); elles se situent entre — 0,0700 et — 0,0884 V. Dans l'isopropanol une seule mesure a été donnée par Izmaïlov ([8]) ($\pi^0 = -0{,}109$ V) alors qu'il indique — 0,132 pour le *n*-butanol valeur que Rhyzhkov et Sukhotin ([9]) trouvent égale à — 0,143 V.

Par contre à 20°C, aucune expérience ne semble avoir été effectuée.

Dans le but d'une détermination des produits d'autoprotolyse du propanol, de l'éthanol et de l'isopropanol aux deux températures 20 et 25°, nous avons mesuré ce potentiel normal de l'électrode Ag/AgCl en utilisant la chaîne d'électrode suivante :



(1) $\quad$ Pt, H_2 | HCl dans C_3H_7OH ¦ AgCl | Ag

dont la force électromotrice est représentée par la formule

$$E = \pi^0_{AgCl} - \frac{2RT}{F}\,\mathrm{Log}\,m_{HCl} - \frac{2RT}{F}\,\mathrm{Log}\,\gamma^{\pm}_{HCl}.$$

Les résultats obtenus pour différentes concentrations molales en HCl sont consignés dans le tableau I.

Tableau I.

t (°C).	m.	$\log m$.	$2k\log m$.	E.	$\sqrt{m}$.	$E + 2k\log m$.	Y.
20...	0,001 23	—2,910	—0,338 0	0,259 0	0,035	—0,079 0	—0,093 0
	0,011 55	—1,937	—0,225 5	0,169 5	0,107	—0,056 0	—0,099 0
	0,018 7	—1,728	—0,201 0	0,153 0	0,136	—0,048 0	—0,103 0
	0,037 4	—1,427	—0,166 0	0,130 0	0,193	—0,036 0	—0,113 5
	0,093 3	—1,030	—0,120 0	0,101 0	0,306	—0,019 0	—0,141 5
25...	0,003 44	—2,463	—0,292 0	0,212 0	0,0585	—0,080 0	—0,104 5
	0,006 88	—2,162	—0,256 0	0,185 0	0,083	—0,071 0	—0,105 5
	0,017 2	—1,765	—0,209 0	0,150 5	0,131	—0,058 5	—0,113 0
	0,034 4	—1,464	—0,173 0	0,126 5	0,185	—0,046 5	—0,123 0
	0,069 5	—1,156	—0,137 0	0,103 0	0,264	—0,034 0	—0,143 0

$$k = 2{,}303\,\frac{RT}{F}, \qquad \mu = m_{HCl}.$$

Pour atteindre les potentiels normaux, il est nécessaire d'extrapoler les résultats à force ionique nulle : la méthode classique qui consiste à porter

la fonction E + (2RT/F) Log m en fonction de $\sqrt{\mu}$ (*fig.* 1) ne convient pas car l'extrapolation n'est pas linéaire dans les solvants de permittivité relative assez faible. Nous avons préféré utiliser la fonction

$$Y = E + \frac{2RT}{F} \operatorname{Log} m + \frac{2RT}{F} \operatorname{Log} \gamma^{\pm}_{HCl} = f(\mu),$$

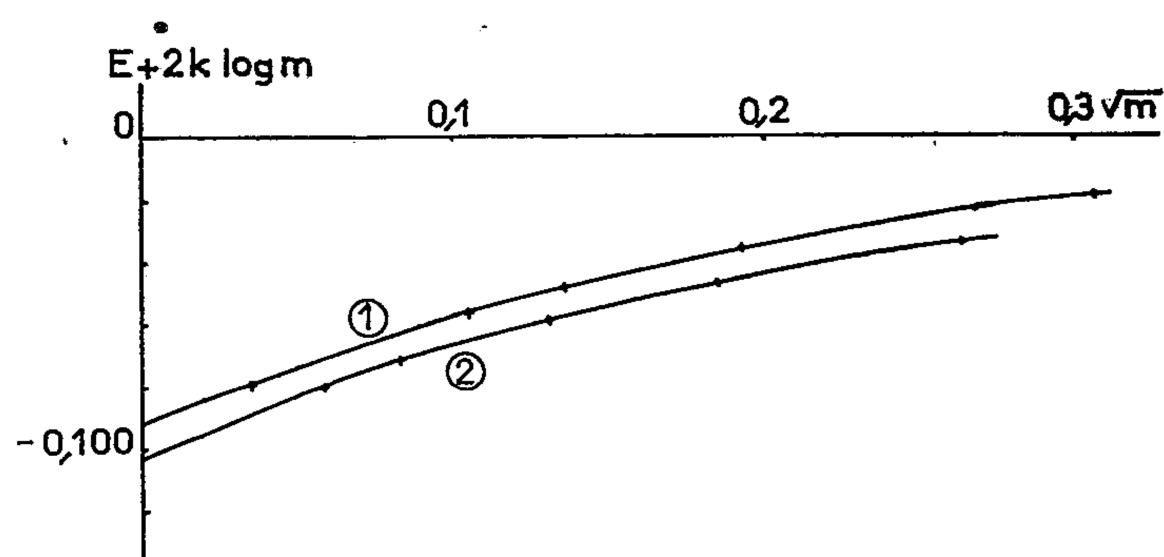


Fig. 1.

en calculant le coefficient d'activité moyen $\gamma^{\pm}$ par la formule de Debye et Huckel :

$$-\log \gamma^{\pm} = (\varepsilon T)^{-\frac{3}{2}} 1{,}283 . 10^{+6} (2\, d)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\mu}$$

(ε, permittivité relative; T, température absolue; d, densité du solvant et $\mu = 1/2 \sum m_i z_i^2$, force ionique).

Cette fonction est pratiquement linéaire comme le montre la figure 2.

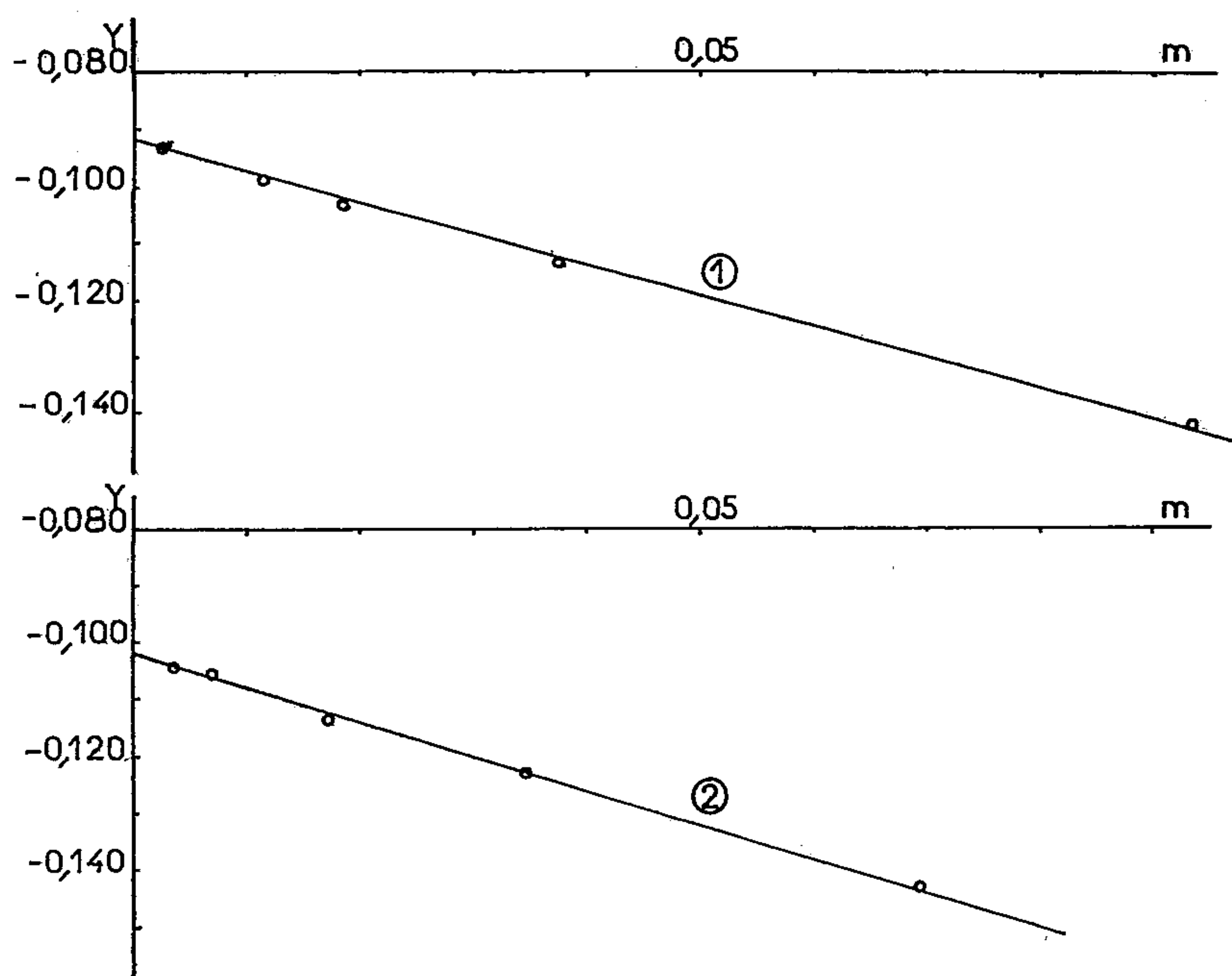


Fig. 2.

Les résultats obtenus ainsi pour π^0_{AgCl} figurent dans le tableau II, dans lequel nous avons également indiqué les résultats obtenus pour l'éthanol et l'isopropanol par la même méthode. Pour ces deux derniers solvants, les potentiels normaux à la température de 20°C n'avaient pas encore été mesurés à notre connaissance.

TABLEAU II.

t(°C)	20.		25.	
E_0	*m*.	*c*.	*m*.	*c*.
Propanol	—0,092	—0,103	—0,102	—0,1135
Éthanol	—0,065	—0,077	—0,0723	—0,0848
Isopropanol	—0,0995	—0,1117	—0,122	—0,1345

Dans ce tableau *m* représente la molalité et *c* la molarité.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) H. S. HARNED et B. B. OWENS, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, New York, 1950.
(2) J. W. WOOLCOCK et H. HARTLEY, *Phil. Mag.*, (7), 5, 1928, p. 1133.
(3) H. S. HARNED et R. W. EHLERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 1350.
(4) E. F. SIECKMANN et E. GRÜNDWALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3855.
(5) I. M. MUKHERJEE, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 1042.
(6) H. TANIGUICHI et G. Z. JANZ, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 688.
(7) C. L. LE BAS et M. C. DAY, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 465.
(8) N. H. IZMAÏLOV et V. V. ALEKSANDROV, *Zhur. Fiz. Khim*, 31, 1957, p. 2619.
(9) E. M. RHYZHKOV et A. M. SUKHOTIN, *Zhur. Fiz. Khim*, 34, 1960, p. 1402.

(*Laboratoire de Chimie IV, P. C. B.*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation et copolymérisation cationiques de l'anéthole.* Note de M. **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation du trans-anéthole à basse température dans le toluène, amorcée par l'éthérate de fluorure de bore, a permis d'obtenir des polyanétholes solubles de très hauts poids moléculaires. La copolymérisation de l'anéthole est possible avec de nombreux monomères.

La polymérisation cationique de l'anéthole, amorcée par le tétrachlorure de titane, a été réalisée par Staudinger et Brunner (1) en solution dans le benzène, et par Staudinger et Dreher (2) en solution dans le toluène à —78°. Après fractionnement, ils ont obtenu des échantillons dont la masse moléculaire pouvait atteindre 24 000. Un polymère préparé par nous dans les conditions indiquées par ces auteurs (2) a une viscosité intrinsèque $[\eta]$ de 0,178. Sa température de ramollissement au microscope à platine chauffante est $t_r^0 = 230\text{-}260°$.

Muller et coll. (3) ont effectué la polymérisation par le tétrachlorure de titane dans le benzène à la température ordinaire, et obtenu un polymère de très bas poids moléculaire ($t_r^0 = 100°$). Secci et Mameli (4) ont amorcé la polymérisation par le fluorure de bore. Nous avons répété la polymérisation effectuée à —78° en solution dans l'éther de pétrole, qui leur avait donné les plus hauts poids moléculaires, et nous avons obtenu un polymère de $[\eta] = 0{,}135$ et $t_r^0 = 255\text{-}265°$.

Nos études sur la polymérisation de l'indène à basse température (5) nous avaient conduit à la préparation de copolymères de l'indène avec l'anéthole ayant des masses moléculaires élevées ($[\eta] > 1$). Cependant, l'homopolymérisation de l'anéthole à basse température et dans des solvants de constante diélectrique élevée, par des initiateurs donnant des copolymères de hauts poids moléculaires, donne des polyanétholes insolubles, même à chaud, dans tous les solvants usuels. C'est le cas pour la polymérisation en solution dans le chlorure de méthylène par BF_3, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $BF_3—(C_2H_5)_2O$ (*voir* tableau I), et même pour la polymérisation dans le toluène par $TiCl_4$.

L'insolubilité de ces polymères doit vraisemblablement être attribuée à une réticulation résultant de branchements formés par l'attaque cationique des noyaux benzéniques portant le groupement méthoxy.

Alors que la polymérisation par l'éthérate de fluorure de bore dans le chlorure de méthylène donne des polymères insolubles, la polymérisation par le même catalyseur dans le toluène ou dans le chloroforme à basse température peut donner des polymères solubles dont les masses moléculaires sont au minimum de plusieurs centaines de 1000 ($[\eta] > 1$). Ces polymères présentent une faible cristallinité aux rayons X, qui augmente

TABLEAU I.

Influence du solvant et du catalyseur sur la polymérisation de l'anéthole.

Anéthole (mole/l).	Solvant.	Catalyseur (mole/l).	t (°C).	Durée (mn).	Rdt (%).	[η] (100 ml/g).
0,86...	CH_2Cl_2	0,02 $TiCl_4$	−72	5	18	Insol.
		0,02 $SnCl_4$	−62	40	5,6	»
0,43...	CH_2Cl_2	BF_3	−72	40	100	»
		0,062 BF_3, Et_2O	−72	60	23	»
0,43...	$CHCl_3$	»	−42	120	9,5	0,42
		»	−42	120	7,7	0,38
		»	−72	120	16	0,97
0,43...	Toluène	0,125 »	−72	120	23	1,33
		» »	−72	240	32	1,45
		BF_3	−72	70	14	0,215

par gonflement dans un solvant cristallisant. Il est remarquable que le fluorure de bore donne des masses moléculaires bien plus basses que son éthérate.

L'âge de l'initiateur a une grande influence sur les résultats obtenus. Ceux indiqués dans le tableau I ont été obtenus avec un éthérate de fluorure de bore distillé depuis plusieurs mois. Le rendement et la masse moléculaire croissent avec le temps passé depuis la distillation de l'initiateur. Ils ne sont assez reproductibles que pendant quelques jours, et les séries de résultats qui suivent sont relatives à un initiateur utilisé dans la semaine suivant sa distillation ($É_{760}$ 125°). Le trans-anéthole utilisé est un produit commercial redistillé; n_D^{20} 1,5612.

L'accroissement de la concentration en initiateur augmente le rendement et la masse moléculaire (*voir* tableau I). Le tableau II montre l'influence de la concentration en monomère sur le rendement et sur la viscosité intrinsèque.

TABLEAU II.

Influence de la concentration en monomère.

Polymérisation réalisée à −72° dans le toluène, durant 2 h.
Concentration en BF_3, $(C_2H_5)_2O$: 0,125 mole/l.

Anéthole (mole/l).	Rdt (%).	[η] (100 ml/g).
0,215	2,6	0,51
0,43	4	0,72
0,86	2,8	0,55

TABLEAU III.

Influence de la température de polymérisation.

Solvant : toluène, concentration en anéthole : 0,43 mole/l;
concentration en BF_3, $(C_2H_5)_2O$: 0,125 mole/l. Durée de la polymérisation : 2 h.

Température (°C).	Rdt (%).	[η].	t_F^0.
0	6	0,140	250-260
−20	5	0,190	260-270
−42	11,2	0,403	280-292
−72	6,4	0,820	310-320

Le tableau III indique l'influence de la température sur la viscosité intrinsèque et le point de ramollissement t_r^0 du polymère : la masse moléculaire croît considérablement quand la température s'abaisse.

Copolymérisation de l'anéthole. — Elle a été réalisée avec des monomères donnant habituellement de hauts polymères par polymérisation cationique : indène, coumarone, α-méthylstyrolène, styrolène, éther vinylisobutylique. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Copolymérisation de l'anéthole à — 72°.

2e monomère.	Concentration de chaque monomère (mole/l).	Catalyseur (mole/l).	Solvant.	Durée (mn).	Rdt (%).	[η].	Teneur du copolymère en anéthole.
Styrolène.....	0,215	0,01 $TiCl_4$	CH_2Cl_2	30	79	0,15	69
α-méthylstyrolène.......	»	»	»	5	76	0,08	61
Coumarone...	»	»	»	5	60	0,79	–
Éther isobutylvinylique...	»	0,0625 BF_3, Et_2O	Toluène	30	38	0,29	28
Indène.......	»	0,01 $SnCl_4$	–	60	2	–	–
Indène.......	»	0,01 $SnCl_4$	CH_2Cl_2	5	22	0,43	54
Indène.......	0,43	0,0625 BF_3, Et_2O	»	60	12	0,41	52
Indène.......	»	0,02 $TiCl_4$	»	5	100	0,40	–
Indène.......	0,215	BF_3	»	5	59	0,62	–

L'indène et la coumarone sont les seuls monomères donnant des copolymères d'assez hauts poids moléculaires. Il est intéressant de remarquer le très bas poids moléculaire obtenu dans le cas de la copolymérisation avec l'α-méthylstyrolène, alors que l'indène comme la coumarone donnent avec lui de hauts polymères. Les réactions de transfert du proton de l'ion carbonium d'un monomère à l'autre sont vraisemblablement responsables de l'abaissement considérable des masses moléculaires observé dans certains cas en copolymérisation cationique.

(1) STAUDINGER et BRUNNER, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 972.
(2) STAUDINGER et DREHER, *Ann.*, 517, 1935, p. 73.
(3) MÜLLER, TOLDY et VAN RAEZ ZOLTAN, *Ber.*, 77, 1944, p. 777.
(4) SECCI et MAMELI, *Ann. di Chimica*, 47, 1957, p. 580.
(5) SIGWALT, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Moscou, 1960 (*J. Pol. Sc.*) (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique de quelques dérivés mono et polyméthylés du butadiène-1.3.* Note (*) de MM. **André Julg** et **Jean-François Labarre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cadre des recherches magnéto-optiques effectuées par l'un d'entre nous sur les systèmes conjugués en série aliphatique, nous avons été conduits à déterminer les caractéristiques électroniques de quelques dérivés méthylés du butadiène-1.3.

Les calculs ont été effectués dans l'approximation de la méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques sans recouvrement. Nous avons utilisé comme intégrales coulombiennes pour les atomes de carbone non substitués la même valeur α. Pour intégrales d'échange entre deux atomes de carbone non substitués, nous avons adopté : β pour les liaisons « doubles » et 0,64 β pour la liaison « simple ». Afin de rendre compte de l'effet perturbateur des groupements méthyles, plutôt que d'introduire le traitement classique connu sous le nom d'hyperconjugaison, nous avons préféré faire appel au procédé plus logique précédemment décrit (1) et utilisé avec succès par l'un d'entre nous (2) : celui-ci consiste d'une part à adopter pour valeurs des intégrales coulombiennes correspondant aux atomes substitués les quantités

$$\alpha_i = \alpha + \delta_i \beta$$

(avec $\delta_i = -0{,}1$ par méthyle porté par l'atome considéré), et d'autre part à modifier l'intégrale d'échange entre les atomes i et j porteurs d'électrons π en la multipliant par le facteur $[1 + (\delta_i + \delta_j)/2]$ pour les liaisons « doubles ». Pour la liaison « simple », si β' est l'intégrale d'échange correspondant à la molécule non substituée, nous avons adopté, pour tenir compte de la décroissance de la perturbation, le facteur $1 + [(\delta_i + \delta_j)/2](\beta'/\beta)$.

Tous les calculs ont été effectués dans l'hypothèse de la planéité des molécules étudiées. Nous avons de plus supposé que les distances interatomiques étaient les mêmes pour tous les dérivés.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

Molécule.	Charges électriques. q_1.	q_2.	q_3.	q_4.	Indices de liaison. l_{12}.	l_{23}.	l_{34}.	Énergie de la première transition N → V.
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	1,000	1,000	1,000	1,000	0,951	0,302	0,951	1,460 $\lvert\beta\rvert$
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$	0,942	1,047	0,998	1,013	0,948	0,312	0,950	1,411 $\lvert\beta\rvert$
$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$	0,878	1,099	0,996	1,028	0,941	0,323	0,948	1,361 $\lvert\beta\rvert$
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$	0,955	1,044	1,044	0,955	0,947	0,318	0,947	1,367 $\lvert\beta\rvert$
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$	1,048	0,953	1,002	0,997	0,952	0,304	0,952	1,424 $\lvert\beta\rvert$
$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$	1,046	0,954	0,954	1,046	0,954	0,300	0,954	1,395 $\lvert\beta\rvert$

Discussion des résultats. — 1. On constate que les charges électroniques πq_i cessent d'être unitaires, l'effet des groupements méthyles étant de « repousser » les électrons π. L'effet produit est, pour une position donnée, proportionnel au nombre de substituants méthyles.

2. Les indices de liaison demeurent pratiquement les mêmes que ceux du butadiène-1.3 : 0,94 à 0,95 pour la liaison « double » et 0,30 à 0,32 pour la liaison « simple », ce qui justifie l'hypothèse faite au début de ce calcul, à savoir que la géométrie de l'ensemble de ces composés est la même. D'autre part, on voit qu'un méthyle terminal provoque un affaiblissement de l'indice de la liaison « double » adjacente alors qu'un méthyle en position 2 a un effet contraire sur celle-ci.

3. Au point de vue spectral, tous les dérivés étudiés présentent un effet bathochrome significatif par rapport au butadiène-1.3. L'effet des méthyles pour une position donnée est pratiquement constant et additif. Les déplacements calculés sont en bon accord avec l'expérience [3] comme le montre le tableau suivant :

Molécule.	Énergie calculée de la première transition N → V.	λ_{max} expérimentale (mμ).
Butadiène-1.3	1,460 |β|	217
Méthyl-2 butadiène-1.3	1,424 |β|	220
Méthyl-1 butadiène-1.3	1,411 |β|	223
Diméthyl-2.3 butadiène-1.3	1,395 |β|	226
Diméthyl-1.4 butadiène-1.3	1,367 |β|	227
Diméthyl-1.1 butadiène-1.3	1,361 |β|	–

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) A. Julg, *Cours de Chimie théorique*, C. P. R., Aix-en-Provence, 1re éd., 1959, p. 179.
(2) A. Julg et C. Fournon, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 597.
(3) R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1123; 64, 1942, p. 72 et 76.

(*Laboratoire de Chimie théorique, Faculté des Sciences de Marseille* et *Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Les effets de l'oxyde azotique dans la combustion de l'éthane ou de l'ammoniac dans l'oxyde azoteux.* Note de MM. **Michel Destriau** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Les déterminations cinétiques relatives à l'auto-inflammation de mélanges d'éthane ou d'ammoniac avec l'oxyde azoteux, auxquels on ajoute différentes quantités d'oxyde azotique, montrent que cet oxyde azotique agit, suivant sa concentration, soit comme promoteur, soit comme inhibiteur.

1. Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que, par addition d'oxyde azotique aux mélanges de propane et d'oxyde azoteux, on pouvait abaisser les valeurs de la pression limite au-dessus de laquelle se produit une inflammation spontanée du mélange gazeux considéré, ceci pour des températures supérieures à 850°C. Nous avons repris ce travail dans le cas des mélanges d'éthane et d'oxyde azoteux dont nous connaissons déjà les limites sans oxyde azotique ([2]), ceci dans les mêmes conditions expérimentales (cuve cylindrique en silice transparente, de 80 mm de longueur et 19 mm de diamètre intérieur.)

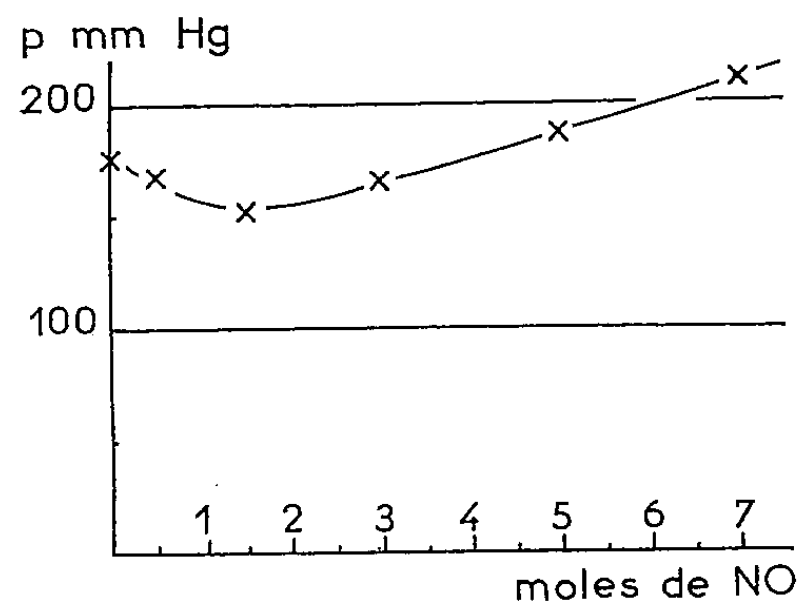


Fig. 1.

Nous avons mesuré les pressions limites, P, pour toute une série de mélanges C_2H_6-N_2O-NO, de 800 à 950°C. De la valeur de P à 850°C, nous avons retranché la pression due à NO, ce qui donne la pression p, due seulement au mélange C_2H_6-NO_2. La figure 1 donne les valeurs de p, dans le cas des mélanges $C_2H_6 + 14\,N_2O + n\,NO$ à 850°C. On voit que des additions de NO abaissent d'abord, puis relèvent ensuite, les pressions limites. Nous avions déjà noté, dans le cas des mélanges propane-oxyde azoteux, un léger abaissement par NO de la pression limite ([1]). Le fait nouveau est la mise en évidence, ou du moins la mise en évidence très nette, du relèvement de la pression limite, P, par addition de plus grandes quantités de NO.

2. De même, connaissant déjà les pressions limites des mélanges NH_3-N_2O (³), nous avons étudié leur modification par des additions de NO. Les résultats obtenus peuvent être représentés par des courbes telles que celles de la figure 2, donnant les variations de la pression limite P (due à NH_3, N_2O et NO) suivant les valeurs de la température.

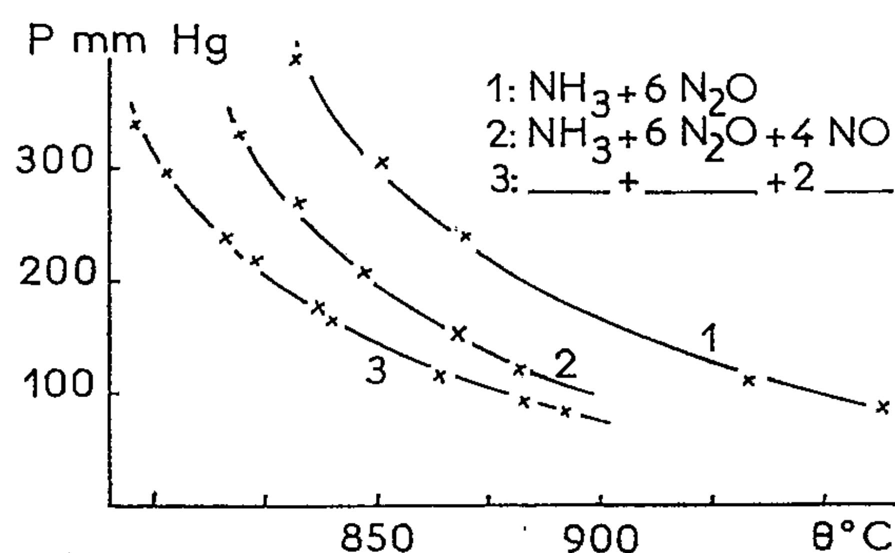


Fig. 2.

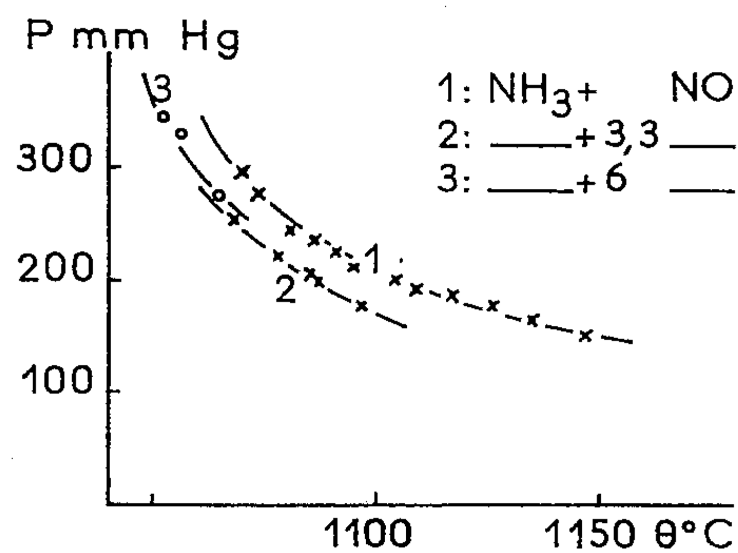


Fig. 3.

3. Cependant pour de plus grandes quantités de NO, on voit se relever les pressions limites, celles des mélanges NH_3-NO (*fig.* 3) étant relativement importantes.

En résumé, dans les différents cas étudiés, NO agit comme promoteur tant que sa concentration demeure inférieure à une valeur au-dessus de laquelle il agit comme inhibiteur. Comme dans la Note précédemment citée (¹), on peut attribuer l'effet promoteur à la catalyse par NO de la dissociation de N_2O et l'effet inhibiteur à l'inhibition de processus radicalaires.

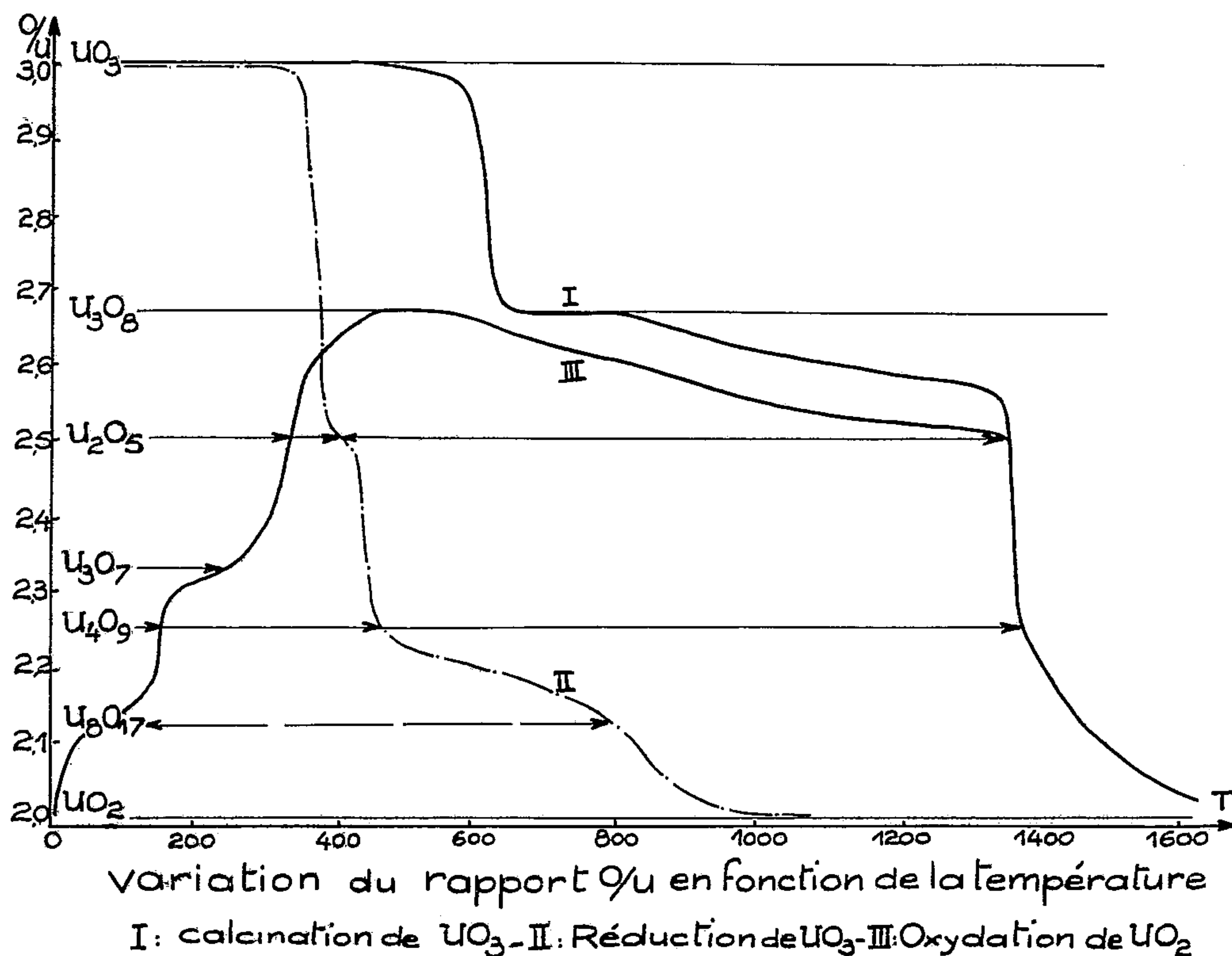
(¹) M. DESTRIAU et P. LAFFITTE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3022.
(²) M. DESTRIAU et F. DELPECH, *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 1006.
(³) M. DESTRIAU et D. CLADÉ, *J. Chim. phys.*, 56, 1959, p. 936.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie générale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Domaines de stabilité thermique des différents oxydes d'uranium en présence d'oxygène et d'hydrogène.* Note (*) de M. **Pierre Margotin**, Mme **Walter Stuckens** et M. **Roger Durand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Bien que les oxydes d'uranium aient suscité de fort nombreuses recherches [1] à [10], il est encore impossible à l'heure actuelle, en s'appuyant d'une part sur la valeur du rapport O/U et d'autre part sur l'examen des structures, de proposer une systématique.

Nous avons essayé de saisir la filiation des différentes phases en étudiant l'évolution thermique (vitesse : 150°/h) d'oxydes d'uranium par l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale, soit en atmosphère



Variation du rapport O/U en fonction de la température
I : calcination de UO_3 - II : Réduction de UO_3 - III : Oxydation de UO_2

d'oxygène, soit en atmosphère d'hydrogène. Les résultats obtenus dans l'un et l'autre cas, joints à l'examen des diagrammes X, permettent de restituer l'histoire thermique des oxydes d'uranium. Nos échantillons ont été obtenus à partir d'uranate d'ammonium : $U_4O_{13}(NH_4)_2$, de pureté nucléaire (bore $< 1.10^{-6}$). La calcination dans l'air à 450°C donne UO_3, alors que UO_2 est obtenu par réduction par l'hydrogène à 950°C, soit de UO_3, soit de l'uranate d'ammonium.

En atmosphère d'oxygène (courbe I) UO_3 est stable jusqu'à 400°C,

température à laquelle il commence à perdre de l'oxygène sans changer de structure, pour se transformer en U_3O_8 à 600°C, forme qui perd progressivement de l'oxygène pour tendre vers UO_2 à très haute température. En présence d'hydrogène (courbe II) UO_3 est réduit en U_2O_5 à 350°C, puis apparaît, à 400°C, U_4O_9 qui se transforme progressivement en U_8O_{17} à 800°C puis en UO_2 vers 1000°C.

En atmosphère d'oxygène (courbe III) le bioxyde d'uranium, de couleur orange, s'oxyde très rapidement en U_8O_{17}, brun, à la température ambiante. A 125°C, U_8O_{17} s'oxyde et donne U_3O_7 qui tend vers U_3O_8 à partir de 300°C; mais la zone d'instabilité de U_3O_8 est atteinte à 600°C et la composition évolue vers U_2O_5 pour donner UO_2 à très haute température.

Les rayons X permettent de définir trois phases. L'une s'étend de UO_2 à U_3O_7, de structure cubique, elle évolue vers une structure quadratique quand le rapport O/U augmente. La seconde, de structure orthorhombique, s'étend de U_2O_5 à U_3O_8. La troisième correspond à l'oxyde UO_3.

L'examen des courbes I, II et III qui donnent le rapport O/U en fonction de la température, révèle une évolution rapide lors du passage d'une structure à l'autre, alors que les transformations sans changement de phase se réalisent lentement. Ces différences dans la cinétique de l'évolution se marquent dans la différence d'allure des anomalies enregistrées à l'analyse thermique différentielle.

La connaissance du domaine U_2O_5-U_3O_8 est extrêmement importante du point de vue analytique : U_3O_8 n'existe que dans un domaine de température très étroit. Or le dosage gravimétrique d'uranium se fait par calcination de UO_3 ou de l'uranate d'ammonium, la détermination de l'écart à la stœchiométrie d'un bioxyde d'uranium se fait par traitement dans l'oxygène : ces traitements devant conduire à l'oxyde U_3O_8. Il ne s'agit pas d'appliquer une « haute température » mais d'adopter un mode opératoire rigoureux, définissant la température et le temps de l'opération, qui amène l'uranium en un oxyde de composition chimique parfaitement connue.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) J. J. KATZ et E. RABINOVITCH, *The Chemistry of Uranium*, National Nuclear Energie Series, Div. VIII, vol. 5, New York, 1951.

(2) HERING et PERIO, *Bull. Soc. Chim.*, mars-avril 1952, p. 351.

(3) F. GRØNVOLD, *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1955, p. 1-357.

(4) G. A. SIDORENKO, *Geokhimia S. S. S. R.*, 1958, p. 1-22.

(5) K. Q. BAGLEY et D. S. OLIVER, *United Kingdom Atomic Energy Authority* (rapport privé), 1959.

(6) A. BEL, R. DELMAS et B. FRANÇOIS, *J. Matériaux nucléaires*, octobre 1959, p. 259.

(7) G. IMARISIO, *Energia Nucleare*, 7, n° 7, 1960, p. 470.

(8) K. J. NOTZ et M. G. MENDEL, *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*, 14, 1960, p. 55.

(9) S. STEEB, *J. of Nuclear Materials*, 3, n° 2, 1960, p. 235.

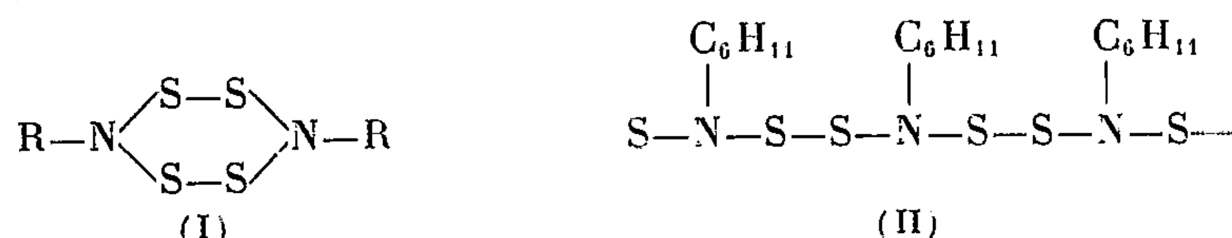
(10) *Research Report* n° MD 207 (privé), Department of Mines and Technical Surveys, Mines Branch, Ottawa, Canada.

(*Laboratoire Central de Recherches*, 95, *rue Danton, Levallois, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action du protochlorure de soufre sur les amines.* Note (*) de MM. **André Guillemonat** et **Jean-Louis Chevalier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Contrairement aux amines aliphatiques qui, par action du protochlorure de soufre, conduisent à des dérivés de S_4N_2, l'aniline donne un dérivé $(S_5NC_6H_5)_x$.

Par action du protochlorure de soufre sur l'éthylamine en solution dans l'éther R. Lévi [1] a obtenu un produit cristallisé répondant à la formule (I), avec $R = C_2H_5$:



M. Becke Goehring et H. Jeune [2] ont étendu cette réaction à la cyclohexylamine et à la benzylamine et isolé des produits cristallisés de mêmes structures que (I), avec $R = C_6H_{11}$ et $R = C_6H_5—CH_2$.

En opérant dans l'hexane et avec la cyclohexylamine nous avons retrouvé le produit cristallisé décrit par les précédents auteurs, mais le produit le plus abondant était constitué par une huile rouge répondant sensiblement à la formule $(S_2NC_6H_{11})_x$ qui semble être un composé linéaire auquel on pourrait attribuer la structure (II).

Il paraissait intéressant de voir ce que donnerait l'action du protochlorure de soufre sur l'aniline. Nous n'avons pu isoler aucun produit cristallisé mais seulement une huile rouge de composition élémentaire $(S_5NC_6H_5)_x$; analyse (%) : S 63,5; N 5,3; C 30,0; H 2,6 (total : 101,4). Théorie : S 63,76; N 5,57; C 28,66; H 1,99.

Il semble donc que l'aniline contrairement aux amines aliphatiques ne donne pas de dérivés cycliques ou linéaires de S_4N_2 mais un dérivé du nitrure de soufre S_5N. A notre connaissance, ce type de composé n'a jamais été signalé.

Partie expérimentale. — *Action du protochlorure de soufre sur la cyclohexylamine.* — On fait tomber une solution de cyclohexylamine, 100 g; hexane, 500 ml dans une solution de 50 g de S_2Cl_2, 1000 ml d'hexane avec une agitation énergique. La réaction qui dure 4 h est athermique et s'effectue à la température ambiante. Par filtration on élimine un précipité formé principalement de chlorhydrate de cyclohexylamine. Le filtrat concentré à 500 ml est chromatographié sur alumine, élution à l'hexane.

Les premières fractions fournissent une huile rouge (18 g) qui fonce et s'épaissit rapidement à l'air. L'analyse élémentaire (%) donne S 43,6; N 7,5; C 43,2; H 6,5 (total : 100,8). Théorie pour $(S_2NC_6H_{11})_x$: S 39,76;

N 8,68; C 44,68; H 6,87. Le spectre infrarouge de cette huile comporte les bandes 1260, 1050, 952 et 895 cm^{-1}, caractéristiques du cycle cyclohexyl.

Les dernières fractions de la chromatographie fournissent un produit solide jaune pâle (3,5 g) qui, recristallisé dans le benzène, fond à 131°C. Becke Goehring et H. Jeune (²) indiquent 129°. Vers 140°C, ce produit se décompose en une huile rouge. L'analyse élémentaire (%) donne S 39,2; N 8,7; C 45,2; H 6,8. Une cryoscopie dans le benzène donne pour la masse moléculaire 340 et 350. Il s'agit donc bien de $S_4N_2(C_6H_{11})_2$ (masse molaire théorique : 322).

Action du protochlorure de soufre sur l'aniline. — On opère comme précédemment en utilisant 58 g de S_2Cl_2 pour 120 g d'aniline. La chromatographie sur alumine donne pour les premières fractions une huile rouge (4 g) qui se résinifie rapidement .Les dernières fractions de la chromatographie ne fournissent que du soufre.

Les essais de détermination de masse moléculaire sur l'huile rouge obtenue ont été infructueux. Ainsi qu'il a été dit plus haut l'analyse élémentaire correspond avec assez d'exactitude à $(S_5NC_6H_5)_x$.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(¹) T. G. Lévi, *Gazz. Chim. Ital.*, 61, 1931, p. 294.

(²) M. Becke-Goehring et H. Jeune, *Z. angew. Chem.*, 70, 1958, p. 339.

(*Faculté des Sciences, Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation et désamination nitreuse des amino-5 trans-perhydrindanes.* Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Jean-Pierre Girard** et **Henri Técher**, présentée par M. Marcel Delépine.

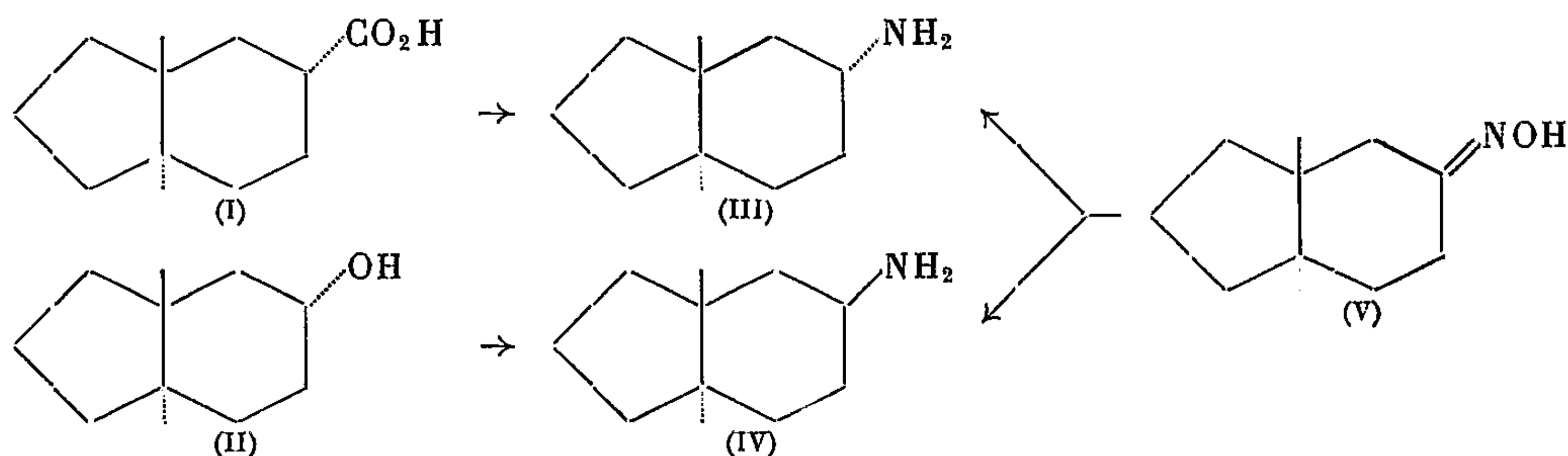
Les amino-5 trans-perhydrindanes *a* et *e* sont formés à partir de l'acide trans-perhydrindane carboxylique-5 *e* et du trans-perhydrindanol-5 *e*. Ces deux amines résultent aussi de l'hydrogénation de la trans-perhydrindanone-oxime-5. La désamination nitreuse est étudiée et comparée à celle des amino-2 trans-décalines.

L'étroite analogie structurale entre le trans-perhydrindane et la trans-décaline, doit se manifester dans l'orientation de la réaction de désamination nitreuse d'amines analogues.

La présente Note a pour objet l'étude de cette réaction sur les amino-5 trans-perhydrindanes, non signalés jusqu'ici, afin de comparer les résultats à ceux de la désamination des amino-2 trans-décalines ([1]), ([2]).

1. Obtention des amino-5 trans-perhydrindanes. — 1° *A partir de l'acide trans-perhydrindane carboxylique-5 e et du trans-perhydrindanol-5 e* ([3]). — La configuration de l'amino-5 trans-perhydrindane *e* (III; dérivé benzoylé F 153°) est déduite de celle de l'acide trans-perhydrindane carboxylique-5 *e* (I; amide F 207-208°), grâce à la réaction de Schmidt qui maintient la structure.

Le dérivé tosylé du trans-perhydrindanol-5 *e* (II; phényluréthanne F 147°) conduit, après action de l'azothydrate de sodium et hydrogénation par $AlLiH_4$, à l'amino-5 trans-perhydrindane *a* (IV; dérivé benzoylé F 167°). L'isomère *e* n'apparaît pas au cours de cette réaction.



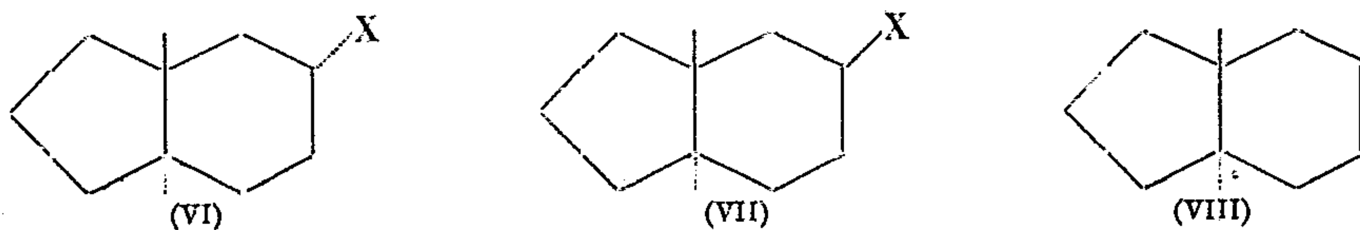
2° *Par hydrogénation de la trans-perhydrindanone-oxime-5* (V; F 65°). — *a.* L'hydrogénation par l'alcool et le sodium ne conduit qu'à l'amino-5 trans-perhydrindane *e* (III) : liquide $É_{16}$ 91°; dérivé benzoylé F 153°.

b. L'hydrogénation catalytique au platine en milieu acétique donne naissance à l'amino-5 trans-perhydrindane *a* (IV), liquide $É_{16}$ 91°, dérivé benzoylé F 167°, ainsi qu'à l'amine secondaire.

Dans les mêmes conditions, la trans-décalone-oxime-2 se comporte d'une manière identique ([1]), ([2]).

2. Désamination nitreuse des amino-5 trans-perhydrindanes. — Les deux amino-5 trans-perhydrindanes isomères ont été soumis à l'action de l'acide nitreux. La règle, selon laquelle le groupement aminé de conformation équatoriale conduit à l'alcool de même structure et celui de conformation axiale à l'alcool de configuration inversée (4), (5), est vérifiée.

L'amino-5 trans-perhydrindane *e* (VI; $X = NH_2$) conduit, avec rétention de configuration au trans-perhydrindanol-5 *e* (VI; X = OH; phényluréthanne F 147°; Rdt 87 %), ainsi qu'au trans-tétrahydro-4.7.8.9 indane (VIII; $É_{14}$ 60°; n_D^{24} 1,4851; Rdt 13 %) dont la structure est établie par oxydation permanganique en acide cyclopentanediéthyloïque-1.2 trans F 153°. Cette amine se différencie légèrement de l'amino-2 trans-décaline *e*, qui est transformée en trans-décalol-2 *e* avec un rendement quantitatif (1), (2).



De l'amino-5 trans-perhydrindane *a* (VII, $X = NH_2$), résultent le trans-perhydrindanol-5 *e* (VI; X = OH; phényluréthanne F 147°; Rdt 25 %), de configuration inversée, et le trans-perhydrindanol-5 *a* (VII; X = OH; F 113°; Rdt 3 %). Il apparaît simultanément une très forte proportion de carbure constitué uniquement par le trans-tétrahydro-4.7.8.9 indane (VIII; Rdt 72 %). Le comportement de cette amine est identique à celui de l'amino-2 trans-décaline *a*, qui donne l'alcool *e* (27 %) de configuration inversée, et une faible quantité d'alcool *a* (3 %) (2).

La désamination des deux amino-5 trans-perhydrindanes est donc très voisine de celle des amino-2 trans-décalines par la nature et les taux des alcools formés. Il existe néanmoins deux différences :

1° Les deux amino-2 trans-perhydrindanes donnent naissance l'une et l'autre, à l'hydrocarbure non saturé.

2° Il n'apparaît qu'un seul hydrocarbure, le trans-tétrahydro-4.7.8.9 indane, tandis qu'en série décalinique, la désamination conduit à un mélange de deux hydrocarbures isomères. La formation exclusive du trans-tétrahydro-4.7.8.9 indane pourrait être rapportée à une plus grande stabilité de cet hydrocarbure.

(*) Séance du 12 juin 1961.

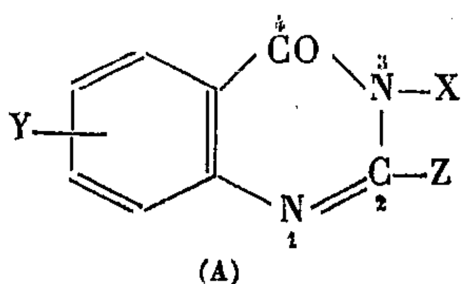
(1) W. Hückel, *Ann. Chem.*, 451, 1927, p. 109.
(2) W. G. Dauben, R. C. Tweit et C. Mannerskantz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4420.
(3) R. Granger, H. Técher et J.-P. Girard, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2546.
(4) J. A. Mills, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 260.
(5) A. K. Bose, *Experentia*, 2, 1953, p. 256.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie de Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques méthyl-2 quinazolones-4 substituées en 3.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les courbes d'absorption dans l'ultraviolet de la méthyl-2 quinazolone-4 et de certains de ses dérivés substitués en 3 (hydroxylé, aminé, aniliné, arylés) sont voisines; elles sont très différentes de celles de l'acide *o*-acétaminobenzoïque et des *o*-acétaminobenzoylarylamines.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les dérivés de la quinazoline ([1]) j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet et le visible des quinazolones du type (A).

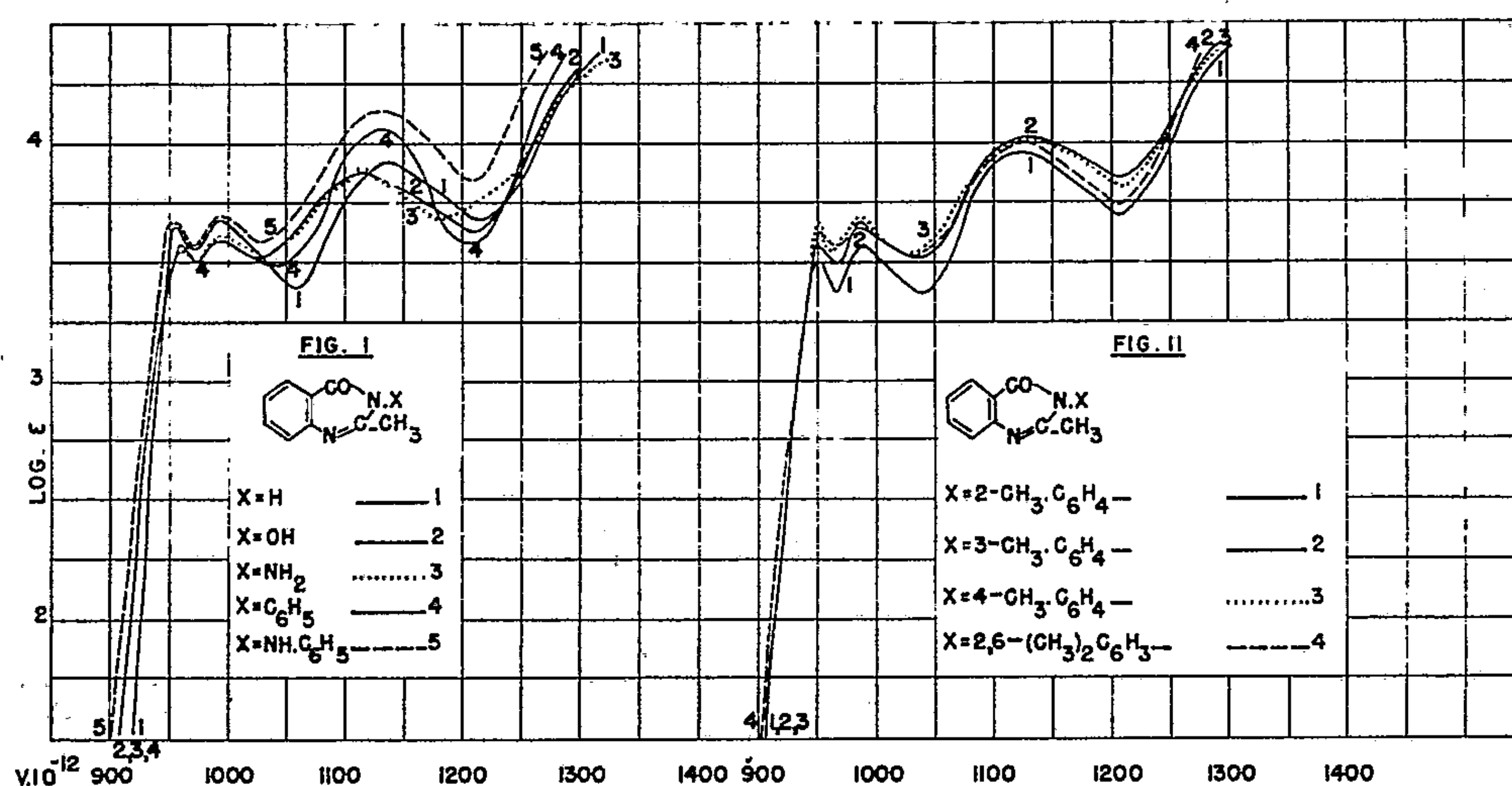


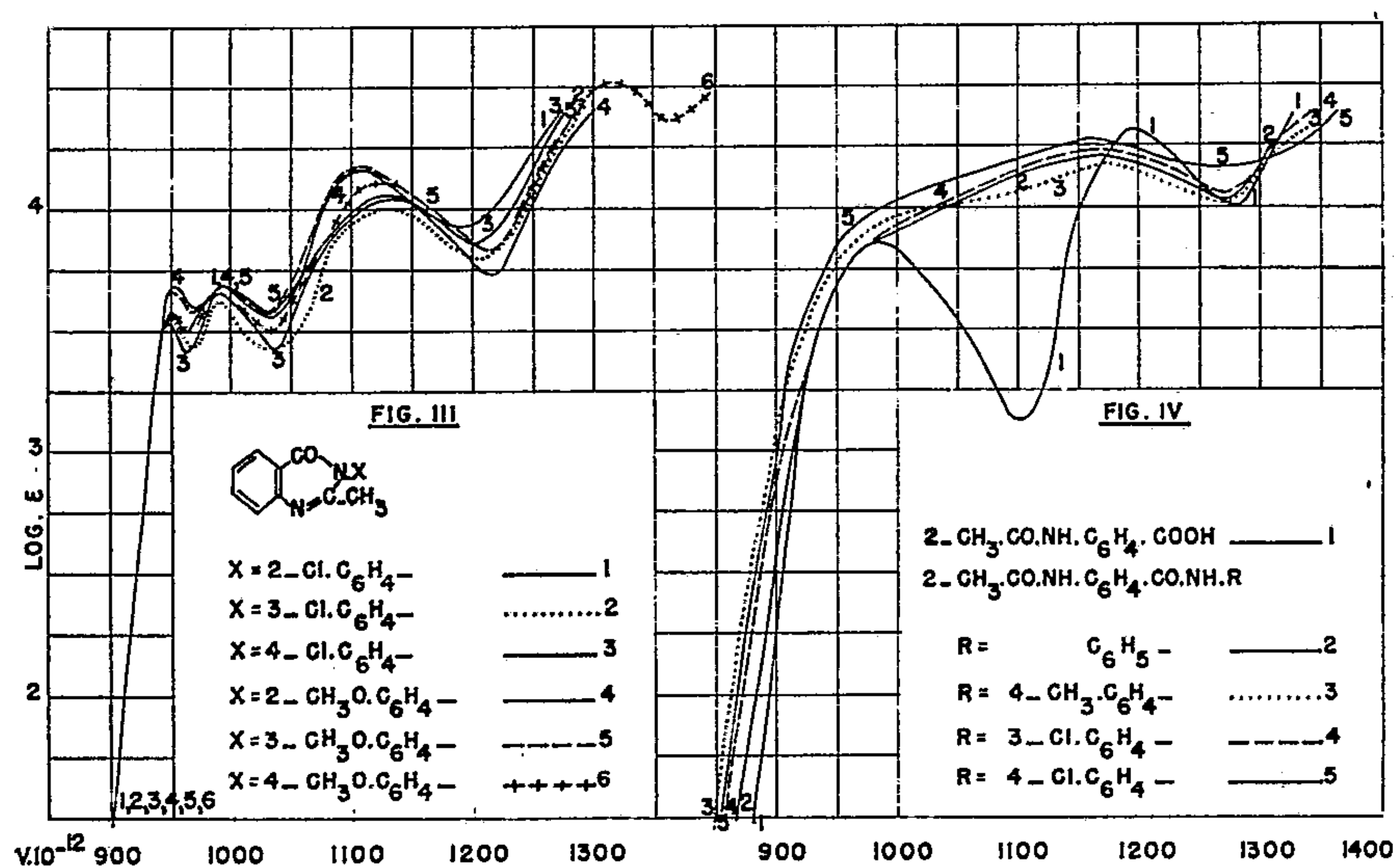
(où X, Y, Z = H, OH, SH, NH_2 et leurs dérivés fonctionnels; COZ, NO_2, SO_2Z et leurs dérivés fonctionnels; alcoyle, aryle).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen des solutions dans l'alcool à 95 % ([2]) des dérivés 3-substitués de la méthyl-2 quinazolone-4 (Y = H; Z = CH_3) suivants : *méthyl-2 quinazolone-4* (F 235°) ([3]) et ses dérivés substitués en 3 : *hydroxylé* (F 214°), *aminé* (F 148°), *phénylé* (F 147°, 149°), *aniliné* (F 212°), *tolylés : ortho* (F 118°, 119°), *méta* (F 126°, 132°) et *para* (F 149°, 151°), *diméthyl-2.6 phénylé* (F 136°, 138°), *chlorophénylés : ortho* (F 186°, 168°), *méta* (136°) et *para* (F 153°, 158°) et *méthoxyphénylés : ortho* (F 133°, 135°), *méta* (114°, 117°) et *para* (F 167°, 171°) ainsi que l'absorption de l'*acide o-acétaminobenzoïque* et des dérivés N-*o-acétaminobenzoylés* de : *aniline* [deux variétés ([4]) F 167° et 183°], *p-toluidine* (F 197°, 198°), *m-chloraniline* (F 187°, 189°) et *p-chloraniline* (F 202°, 204°).

Les quinazolones étudiées ont été préparées par les deux méthodes suivantes : 1° déshydratation [chaleur, Cl_2SO, H_2SO_4, $(CH_3CO)_2O$, etc.] des dérivés de l'acide *o*-acétaminobenzoïque qu'on obtient par acétylation des *o*-aminobenzoylarylamines préparées par hydrogénation (Ni Raney, etc.) des *o*-nitrobenzoylarylamines; 2° traitement de l'acide anhydro-*o*-acétaminobenzoïque avec des bases correspondantes suivant les techniques utilisées pour l'acylation de ces bases. Mais, lorsqu'on utilise la deuxième méthode on obtient dans certaines conditions (chauffage prolongé des corps réagissants au bain-marie en milieu toluénique et en tube fermé), en quantités parfois importantes, surtout dans le cas de certaines anilines

o-substituées, de l'acide *o*-acétaminobenzoïque et des *o*-acétaminobenzoylarylamines. La question de savoir si l'on peut admettre, d'après certaines analogies du comportement de l'acide anhydro-*o*-acétaminobenzoïque et des bases de Schiff envers les arylamines, que la première étape de la réaction dans la deuxième méthode est, du moins dans certaines conditions, l'addition de l'arylamine au groupement N=C de cet acide sera exposée dans un Mémoire ultérieur.





L'examen des courbes d'absorption des substances étudiées montre que :

1° la méthyl-2 quinazolone-4 et ses dérivés N-substitués étudiés ici ont, du moins dans les conditions expérimentales utilisées, des courbes d'absorption *voisines*, bien que les substituants ont des absorptions très différentes mais, toutefois, ne dépassant pas celles des substituants du type spectral « aniline » (*fig.* 1, 2 et 3). La forme des courbes de ces composés

présente une certaine analogie avec celle des courbes d'autres dérivés hétérocycliques de l'aniline (indole, quinoléine, etc.) et d'autres corps spectralement apparentés (benzofuranne, xanthène, etc.) (recherches inédites);

2° l'effet spectral des orthosubstitutions (alcoylation, halogénation) effectuées sur le phényle de la méthyl-2 phényl-3 quinazolone-4 est, dans les conditions étudiées, très faible ou nul, contrairement à ce qu'on observe pour toutes les N-acyl-N-alcoyl-arylamines étudiées jusqu'ici et les phénotriazines N-arylées ([5]), mais, en accord avec ce qu'on constate pour certains dérivés de l'acide *o*-aminobenzoïque et de la dioxo-2.4 tétrahydroquinazoline (stabilité spectrale relative du chromophore de la méthyl-2 quinazolone-4);

3° les courbes d'absorption des *o*-acétaminobenzoylarylamines et de l'acide *o*-acétaminobenzoïque, produits d'hydrolyse respectivement des méthyl-2 aryl-3 quinazolones-4 et de l'acide anhydro-*o*-acétaminobenzoïque, sont très différentes de celles des composés non hydrolysés (*fig.* 4). Ceci permet de suivre très aisément par spectrophotométrie l'évolution de l'action des arylamines sur l'acide anhydro-*o*-acétaminobenzoïque.

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine de validité des relations spectrales mises en évidence.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2013.

(2) Aux concentrations N/1000, N/10 000 et N/3 000.

(3) Le premier nombre après le F indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Toutes les substances étudiées sont *incolores*. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, Cl) est en accord parfait avec leur formule élémentaire.

(4) Spectralement identiques.

(5) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2093.

(Laboratoire de Chimie organique I, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de la structure cristalline du chlorhydrate de β-pyridinecarbinol.* Note (*) de Mlle **Danita Kupfer**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de ce dérivé de l'acide nicotinique a été entreprise afin d'apporter des précisions, d'une part, sur la configuration moléculaire, d'autre part, sur la distribution et les distances des liaisons hydrogène N—H—Cl et O—H—Cl.

1. Par suite de la possibilité de libre rotation autour de la liaison C—CH_2OH, le groupe alcoolique est, en principe, susceptible d'avoir une infinité d'orientations par rapport au plan du noyau pyridinique. Mais, à l'état de chlorhydrate cristallisé, on peut s'attendre à ce que les molécules soient « figées », adoptant l'orientation qui correspond à la configuration la plus stable.

La détermination de cette configuration stable pour les dérivés pyridiniques ortho ou méta du type ci-dessous, a fait l'objet de recherches, d'une part, à l'état solide dans notre laboratoire, d'autre part, en solution diluée, au laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.



2. D'après un travail d'ensemble sur les sels d'ammonium quaternaire ([1]), ([2]), il a été établi que la distance N—Cl diminue lorsque la coordinence diminue. Cette relation semble vérifiée pour les composés où le chlore possède une coordinence supérieure à 2 (NH_4Cl, amines primaires et secondaires). En ce qui concerne les composés de coordinence 1 (amines tertiaires) très peu de données ont été publiées. La détermination précise de cette structure complètera les données expérimentales relatives à la structure des composés de l'ammonium quaternaire.

a. Étude cristallographique préliminaire. — L'action de HCl sur le β-pyridinecarbinol, après chauffage suivi d'un refroidissement très lent à l'étuve à 60°, permet d'obtenir des cristaux en fines et longues aiguilles. Ces cristaux extrêmement hygroscopiques, doivent être protégés immédiatement. Ils n'ont pu être étudiés que recouverts de vaseline et en atmosphère sèche.

Ils appartiennent au système triclinique. La détermination des paramètres de la maille a présenté des difficultés, non seulement à cause de l'extrême fragilité des cristaux, mais aussi parce qu'ils ne possédaient

aucune arête visible. L'appareil de précession de Buerger nous a grandement aidé, notamment grâce à la possibilité de mesure d'un angle plan de la maille. Les mesures des paramètres ont été complétées par l'étude des diagrammes de Weissenberg et de cristal tournant.

La valeur de l'angle γ (109°) calculée à partir des trois angles réciproques est en bon accord avec la mesure directe effectuée sur la chambre de précession (109° 20').

Les valeurs des paramètres de la maille sont :

$$a = 9{,}82\ \text{Å}, \quad \alpha = 106°40',$$
$$b = 7{,}97\ \text{Å}, \quad \beta = 96°45',$$
$$c = 4{,}55\ \text{Å}, \quad \gamma = 109°.$$

Avec un nombre de molécules par maille égal à 2, la densité théorique est de 1,44 g/ml, la densité mesurée expérimentalement est de 1,45 g/ml.

Le groupe de recouvrement : $P\bar{1}$.

b. Détermination de la structure. — L'interprétation de la projection du diagramme de Patterson obtenu parallèlement à $\vec{c}$ a permis de déterminer les coordonnées x et y de tous les atomes, ce qui est un cas exceptionnel.

Les facteurs de structure calculés à partir de ces coordonnées ont donné un accord satisfaisant avec les facteurs de structure observés. En utilisant les signes ainsi obtenus, nous avons effectué une « photosomme ». Tous les atomes paraissent parfaitement résolus.

Les coordonnées atomiques sont consignées dans le tableau ci-dessous :

	x.	*y*.		*x*.	*y*.
N_1	0,401	0,211	C_5	0,363	0,309
C_1	0,313	0,103	C_6	0,213	0,443
C_2	0,175	0,122	O	0,276	0,536
C_3	0,138	0,232	Cl	0,238	0,819
C_4	0,238	0,330			

Les calculs ont été arrêtés à ce stade sur cette projection.

Les résultats déjà obtenus montrent sans ambiguïté que la fonction CH_2OH est en position cis par rapport au noyau pyridinique. Nous avons ensuite procédé, avec un rétigraphe, à l'enregistrement des strates supérieures correspondant au paramètre $\vec{c}$, en vue des calculs tridimensionnels. Les mesures sont en cours.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) C. RERAT, *Thèse*, Paris, 1959.

(2) G. TSOUCARIS, *Thèse*, Paris, 1959.

(Laboratoire de Cristallographie de la Sorbonne.)

GÉOLOGIE. — *Ages absolus dans le massif granitique de Bouna en Haute-Volta et dans le granite de Windéné en Côte-d'Ivoire.* Note (*) de M. **Michel Bonhomme**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une migmatite et un granite ont été prélevés à Kosso (Haute-Volta) dans le massif granitique concordant défini à Bouna (Côte-d'Ivoire). La méthode au strontium appliquée aux biotites a donné un âge de 2 057 ± 69 M. A. pour la migmatite et de 2 032 ± 46 M. A. pour le granite. Les biotites du granite discordant de Windéné ont donné un âge de 2 050 ± 35 M. A.

La *migmatite et le granite de Kosso* (Haute-Volta) font partie du massif granitique de Bouna défini en Côte-d'Ivoire par M. Arnould ([1]). Ils proviennent d'un affleurement situé sur la piste qui joint Kosso à Pobanseo (Haute-Volta, Subdivision de Batié, 3°11′ Ouest, 9°52′ Nord). Les migmatites (échantillon M 63) sont des anatexites schisteuses à biotite et à grain fin, en grands panneaux dans le granite. Le granite (échantillon M 62) a été prélevé à un mètre de la migmatite. Il est du type Varalé (M. Arnould), leucocrate, grenu, à biotite. Il forme de grandes bouffées, et de minces ou larges filons, soit concordants, soit croiseurs dans la migmatite qui, suivant M. Arnould ([1]), est anté-granitique.

Le *granite de Windéné* est un granite akéritique à biotite. Il affleure au contact de la série très peu métamorphique de la Kinkéné à faciès tarkwaïen, en la métamorphisant par contact ([1]). L'échantillon a été prélevé à 1700 m au Sud-Ouest du village de Windéné (Côte-d'Ivoire, Subdivision de Dabakala, 4°06′ Ouest, 8°34′ Nord).

Les trois échantillons de micas comportent moins de 10 % de chlorite.

Les mesures d'âges ont été effectuées par la technique des dilutions isotopiques, avec un spectromètre de masse « Metropolitan Vickers de type M. S. 2 S. ». La méthode opératoire et le calcul de l'erreur ont été indiqués par M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette ([2]).

Les teneurs sont exprimées en microgrammes par gramme de biotite, l'âge est en millions d'années, ^{87}Sr % indique le pourcentage de strontium 87 radiogénique, dans le strontium 87 total. Les constantes utilisées dans les calculs sont :

^{87}Rb = 0,2785 pour un atome de rubidium normal,
^{87}Sr = 0,0702 pour un atome de strontium normal,
$\lambda\,^{87}\mathrm{Rb} = 1,47.10^{-11}\ \mathrm{an}^{-1}$ (Flynn et Glendenin) ([3]).

Migmatite de Kosso (M 63).

N° d'attaque.....	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
^{87}Rb	259	260	263	258	237	232
^{87}Sr.............	7,51	7,68	7,55	7,66	7,29	7,37
^{87}Sr(%)........	89,6	88,8	85,3	85,7	90,1	89,4

Age : 2 057 ± 69 M. A.

Granite de Kosso (M 62).

N° d'attaque.....	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
^{87}Rb............	229	230	215	229	207	210
^{87}Sr.............	6,76	6,66	6,61	6,56	6,28	6,31
^{87}Sr(%).........	86,3	85,7	80,1	82,3	86,5	86,7

Age : 2 032 ± 46 M. A.

Granite de Windéné (M 73).

N° d'attaque.....	(1)	(2)		(3)	
^{87}Rb............	156	149	147	165	166
^{87}Sr.............	4,51	4,53	4,51	4,96	4,99
^{87}Sr(%).........	83,5	85,3	84,6	88,1	88,7

Age : 2 050 ± 35 M. A.

Les âges identiques du granite et de la migmatite de Kosso indiquent que les biotites dans les migmatites sont contemporaines de la formation du granite. Selon M. Arnould (1), ces migmatites seraient plus anciennes que le granite. Il semble donc que les biotites de ces migmatites ont recristallisé au cours de la granitisation, et qu'elles ont perdu à ce moment le strontium 87 radiogénique accumulé antérieurement.

Le granite de Windéné a le même âge que les formations précédentes. Il fait donc partie du même cycle orogénique. Il est peut-être tardif à l'intérieur de ce cycle, mais la différence d'âge est inférieure aux erreurs de mesure.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) M. Arnould, *Thèse de doctorat ès sciences*, Clermont, 1961.

(2) M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.

(3) K. F. Flynn et L. E. Glendenin, *Phys. Rev.*, 116, n° 3, 1959, p. 744-748.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

GÉOLOGIE. — *Age absolu du granite viséen de Gien-sur-Cure (Nièvre) dans le Massif Central français.* Note de M. **Yves Vialette**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La méthode au strontium appliquée à la biotite extraite du granite de Gien-sur-Cure dans le Morvan a donné un âge de 334 ± 7 millions d'années pour la limite entre le Viséen inférieur et le Viséen supérieur.

Poursuivant l'étude de la chronologie absolue dans le Carbonifère, nous avons mesuré l'âge absolu, par la méthode au strontium, de la biotite extraite du granite de Gien-sur-Cure (Nièvre). C'est un granite à grain fin, riche en biotite, très diaclasé. Son gisement a été précisé par H. G. Carrat et F. Weber (1). Le granite est intrusif dans les sédiments du Viséen inférieur, où il développe un métamorphisme de contact. L'ensemble de ces formations est recouvert en discordance par la série des tufs anthracifères, d'âge viséen supérieur. La mise en place du granite s'est donc effectuée entre le Viséen inférieur et le Viséen supérieur.

L'échantillon étudié (M.58) provient de la carrière située dans l'agglomération de Gien-sur-Cure, sur la route départementale 290.

La biotite extraite du granite contient des inclusions de zircon et d'apatite. Elle est chloritisée à 80 %, mais cette chloritisation est indépendante de l'état d'altération de la roche. Il s'agit d'une transformation primaire, contemporaine de la formation du granite qui, comme nous l'avons signalé pour les tufs rhyolitiques viséens (2) n'affecte pas l'âge au strontium de la biotite.

Les mesures ont été effectuées par la technique des dilutions isotopiques, avec un spectromètre de masse « Metropolitan Vickers de type M.S. 2 S. ». La méthode opératoire et le calcul de l'erreur ont été décrits par M. Bonhomme, J. Philibert, M. Roques, et Y. Vialette (2). Les teneurs sont exprimées en microgrammes par gramme de biotite, l'âge est en millions d'années, la notation ^{87}Sr % indique le pourcentage de strontium 87 radiogénique dans le strontium 87 total. Les constantes utilisées dans les calculs sont :

$$^{87}\text{Rb} = 0{,}2785 \text{ pour 1 atome de rubidium normal,}$$
$$^{87}\text{Sr} = 0{,}0702 \text{ pour 1 atome de strontium normal,}$$
$$\lambda\, ^{87}\text{Rb} = 1{,}47.10^{-11} \text{ an}^{-1} \quad \text{(Flynn et Gelndenin) (3).}$$

Les résultats analytiques sont les suivants :

N° des attaques	(1).	(2).	(3).
^{87}Rb	637	588-592	580-577
^{87}Sr (rad.)	0,852	0,827-0,846	0,803-0,789
^{87}Sr (%)	43	45-46	44-43

Age : 334 ± 7 M. A.

La nouvelle échelle des temps géologiques de A. Holmes [4] fixe le début du Carbonifère à 350 ± 10 M. A. et la fin de ce système à 270 ± 5 M.A. Nous avons précédemment déterminé deux points intermédiaires [2] qui sont la base du Stéphanien supérieur à 288 ± 8 M.A., et le sommet du Viséen supérieur à 328 ± 3 M.A. La nouvelle mesure de 234 ± 7 M.A. que nous apportons pour la limite du Viséen inférieur et du Viséen supérieur, est en accord avec les résultats précédents.

(1) H. G. Carrat, F. Weber, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 963.
(2) M. Bonhomme, J. Philibert, M, Roques et Y. Vialette, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3084.
(3) K. F. Flynn et L. E. Glendenin, *Phys. Rev.*, 116, n° 3, 1959, p. 744-748.
(4) A. Holmes, *Trans. Edim. Geol. Soc.*, 17, 1960, p. 3 et 204.

(*Laboratoire de Géologie et Minéralogie de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

AÉRONOMIE. — *Distribution des dimensions des particules d'un aérosol dans la stratosphère.* Note (*) de M. **Shelton K. Friedlander**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'essai d'armes nucléaires a introduit des débris radioactifs dans la stratosphère qui se sont joints à l'aérosol normal. L'échange lent entre la stratosphère et la troposphère produit une chute continue de matière radioactive à la surface de la Terre, ce qui peut constituer un danger pour la santé. Un relevé des observations expérimentales de l'aérosol stratosphérique, fait par Junge, Chagnon et Manson ([1]), apporte de nouvelles données sur la distribution des dimensions des particules aux hautes altitudes (jusqu'à 30 km). Comme dans le cas de la troposphère [([2]) à ([6])], des similitudes frappantes existent dans la forme des spectres de dimension mesurés à des altitudes et à des instants différents. Une étude théorique a été faite pour expliquer ces similitudes.

La fonction n, représentant la distribution des dimensions des particules, paramètre le plus important de la théorie, est définie par l'expression

$$dN = n\,dr, \tag{1}$$

où dN est le nombre de particules, par unité de volume, ayant un rayon compris entre r et $r + dr$. L'équation cinétique donnant la vitesse de variation avec le temps de la fonction n est

$$\frac{dn}{dt} = \frac{K_1}{4}\int_0^r \Phi\left[r', (r^3 - r'^3)^{\frac{1}{3}}\right]\left[\frac{r}{(r^3 - r'^3)^{\frac{1}{3}}}\right]^2 n(r')\,n\left[(r^3 - r'^3)^{\frac{1}{3}}\right]dr' - \frac{K_1}{2}n(r)\int_0^\infty \Phi(r, r')\,n(r')\,dr' - S_1 r\frac{\partial n}{\partial y}, \tag{2}$$

où $\Phi(r, r') = [(1/r^2) + (1/r'^2)](r + r')$, K_1 est la constante de coagulation, S_1 la constante de sédimentation et y la distance suivant la direction du champ de gravitation. Sans établir cette relation, signalons que le premier terme de droite représente la formation de particules de rayon r par coagulation de particules plus petites, le deuxième terme se rapporte à la diminution de cette catégorie de particules résultant des coagulations, le troisième terme est dû à la perte par sédimentation. En principe, on peut résoudre cette équation si l'on connaît les conditions initiales et les conditions aux limites, mais, en réalité, on ne possède pas ces conditions pour l'atmosphère; aussi est-il naturel de tenter une approche par des méthodes de similitude et d'analyse dimensionnelle.

La similitude dans la distribution des dimensions, que signale l'expérience, suggère un équilibre dynamique à l'extrémité supérieure du spectre, entre les procédés de formation de grandes particules par coagulation et leur perte par sédimentation. Cet équilibre est local, c'est-à-dire qu'il

existe dans chaque volume élémentaire d'air. L'état d'équilibre peut être caractérisé par deux hypothèses :

1° la vitesse, avec laquelle des particules plus grosses se forment par coagulation dans le domaine considéré, est égale à la vitesse avec laquelle ces particules sortent de ce domaine par sédimentation. Cette vitesse, ε, s'exprime par le volume des particules par unité de volume d'air et par unité de temps. D'après les résultats expérimentaux, la valeur du rayon pour lequel le domaine d'équilibre est atteint est environ de 0,1 μ;

2° la forme du spectre du domaine d'équilibre est déterminée par les constantes K_1 et S_1 et, de plus, par ε. Ces variables ont les dimensions suivantes :

$$(3) \qquad n : L^{-3}l^{-1}; \quad K_1 : lL^3T^{-1}; \quad S_1 : LT^{-1}l^{-1}; \quad \varepsilon : l^3L^{-3}T^{-1};$$

où l est un rayon de référence de la particule, L une longueur de référence dans l'atmosphère et T un temps de référence. Ainsi, l'analyse dimensionnelle donne

$$(4) \qquad n = \frac{\varepsilon^{\frac{1}{4}} S_1^{\frac{3}{4}}}{K_1} \psi_1(\eta_1),$$

où

$$\eta_1 = \frac{r}{l_1} = \frac{r}{K_1^{\frac{1}{4}} \varepsilon^{\frac{1}{8}} S_1^{-\frac{3}{8}}}.$$

Le paramètre ψ_1 est une fonction sans dimensions.

Enfin, on suppose que le domaine d'équilibre est composé de deux sous-domaines. Dans la partie inférieure les effets de sédimentation sont supposés négligeables. La fonction de distribution de ce sous-domaine, dit sous-domaine de coagulation, dépend uniquement de K_1, ε et r. D'après l'analyse dimensionnelle, la seule forme admissible pour n est alors

$$(5) \qquad n = A_1 \left(\frac{\varepsilon}{K_1}\right)^{\frac{1}{2}} r^{-2},$$

où A_1 est une constante absolue. Dans la partie supérieure du domaine d'équilibre, on suppose un sous-domaine indépendant des effets de coagulation. La fonction de distribution de ce sous-domaine, dit sous-domaine de sédimentation, dépend uniquement de S_1, ε et r et donne,

$$(6) \qquad n = A_2 \left(\frac{\varepsilon}{S_1}\right)^{\frac{3}{4}} r^{-4},$$

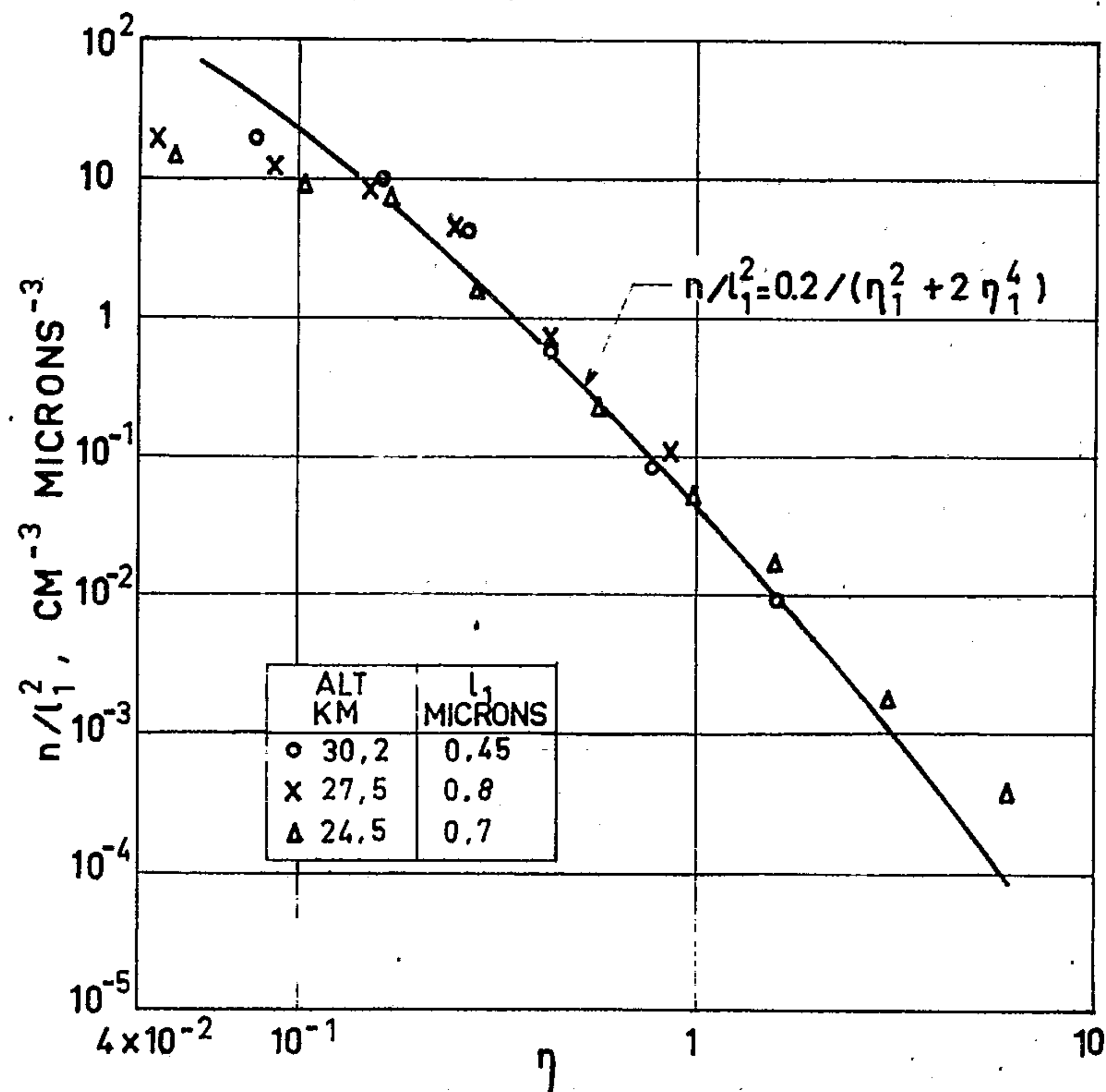
où A_2 est une constante absolue.

Afin de vérifier ces conclusions, écrivons l'équation (4) sous la forme

$$(7) \qquad \frac{n}{l_1^2} = \left(\frac{S_1}{K_1}\right)^{\frac{3}{2}} \psi_1(\eta_1).$$

Si les différences d'altitude ne sont pas grandes, la variation de S_1/K_1 avec la température peut être négligée. Ainsi, les données obtenues à des

altitudes et à des instants différents doivent se trouver sur la même courbe quand on trace n/l_1^2 en fonction de η_1.



Nous avons recalculé et présenté sur la figure les données de Junge, Chagnon et Manson. Les valeurs choisies pour l_1, obtenues par essai, sont celles qui donnent une seule courbe pour toutes les données. L'expression

$$(8) \qquad \frac{n}{l_1^2} = \frac{0,2}{(\eta_1^2 + 2\eta_1^4)}$$

a également été démontrée.

Cette forme empirique satisfait aux exigences des équations (5) et (6) pour $\eta_1 \ll 1$, $n \sim r^{-2}$ et pour $\eta_1 \gg 1$, $n \sim r^{-4}$. L'expression contrôle assez bien les données dans le domaine d'équilibre, sauf en ce qui concerne le dernier point, lequel n'est d'ailleurs pas très sûr ([7]). On peut conclure que la forme de distribution prévue par la théorie est compatible avec les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 5 juin 1961.

([1]) C. E. JUNGE, C. W. CHAGNON et J. E. MANSON, *J. Meteor.*, 18, 1961, p. 81.
([2]) C. E. JUNGE, *Tellus*, 5, 1953, p. 1.
([3]) C. E. JUNGE, *Remarks about the size distribution of natural aerosols* in *Artificial stimulation of rain*, Pergamon Press, New-York, 1957, p. 3.
([4]) C. E. JUNGE, *Advances in Geophysics*, 4, 1958, p. 1.
([5]) S. K. FRIEDLANDER, *J. Meteor.*, 17, 1960, p. 374.
([6]) S. K. FRIEDLANDER, *J. Meteor.*, 17, 1960, p. 479.
([7]) C. E. JUNGE, Communication privée, 1960.

(*Laboratoire d'aérothermique du C. N. R. S.*)

ALGOLOGIE. — *Sur la caryologie de deux Rhodophycées considérées jusqu'ici comme à cycle cytologique entièrement haplophasique.* Note (*) de M. **Francis Magne**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Contrairement à ce qui paraissait démontré, les genres *Scinaia* et *Lemanea* possèdent un cycle cytologique haplo-diplophasique.

Dans plusieurs Notes [1], [2], [3], [4], j'ai étudié caryologiquement le cas d'une série de Rhodophycées considérées jusqu'alors — soit à la suite de travaux caryologiques antérieurs (*Porphyra*, *Bonnemaisonia*, *Nemalion*), soit *a priori* (*Rhodochæte*) — comme possédant un cycle cytologique entièrement haplophasique. J'ai pu montrer qu'en réalité le cycle de chacune d'elles ne pouvait être que haplo-diplophasique. Continuant ces investigations, j'ai examiné récemment les genres *Scinaia* et *Lemanea*.

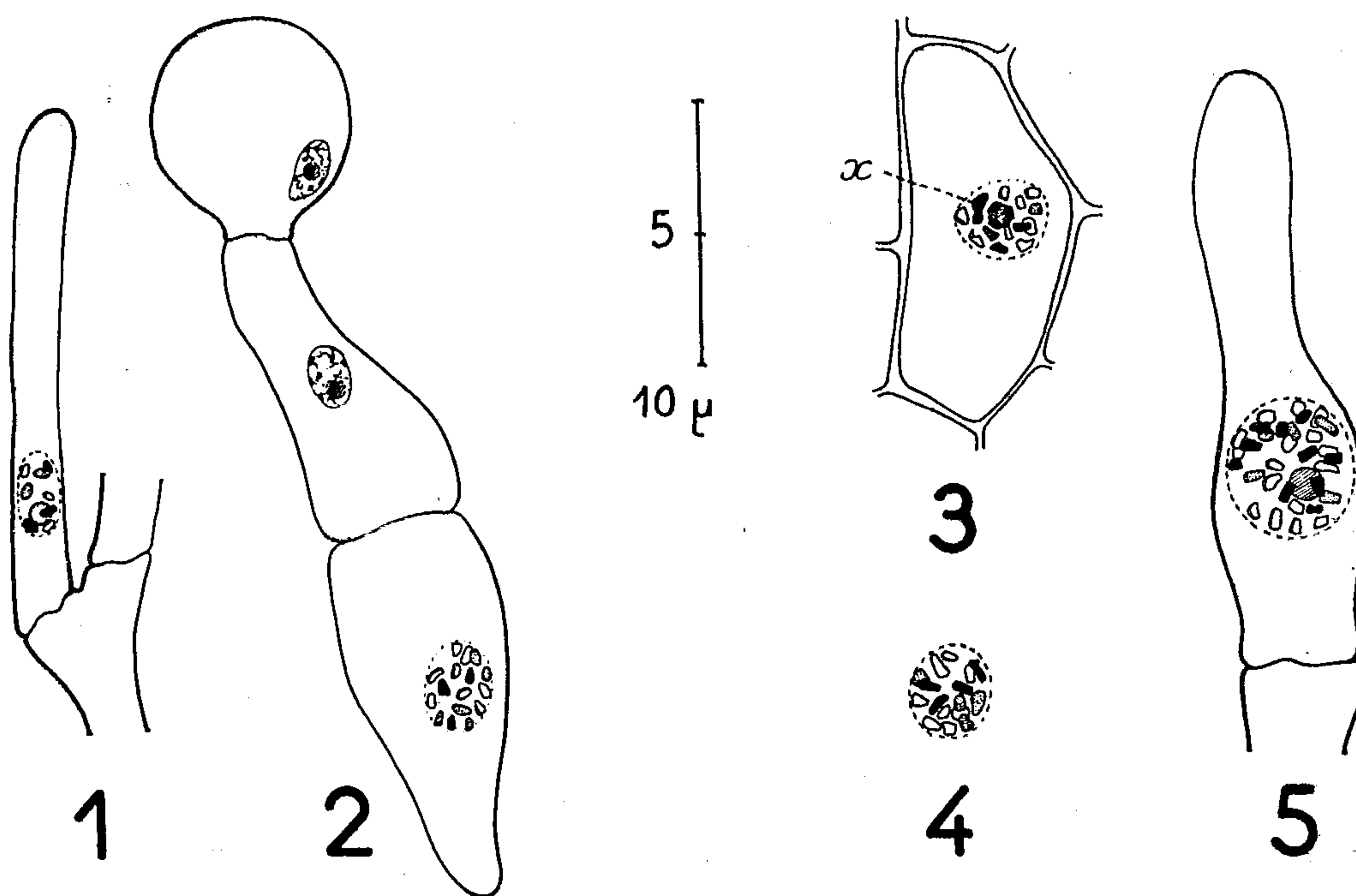


Fig. 1 et 2 : Fins de prophases chez *Scinaia furcellata*; 1 : dans le point végétatif du gamétophyte (8 chromosomes visibles); 2 : dans la cellule initiale d'une plantule issue d'une carpospore (16 chromosomes visibles). — Fig. 3, 4 et 5 : Fins de prophases chez *Lemanea rigida*; 3 : dans une cellule végétative du gamétophyte (17 chromosomes, si l'on compte pour deux unités le granule marqué *x*, ce qui est très vraisemblable); 4 : dans une mitose lors de la formation des spermaties (16 chromosomes visibles); 5 : dans une cellule initiale d'un filament du jeune gonimoblaste (31 chromosomes visibles).

Ces deux genres ont déjà fait l'objet, il y a plusieurs années, de recherches cytologiques. Chez *Scinaia furcellata* (T.) Bivona, Svedelius [5] a interprété des figures de division du noyau du zygote comme étant des diacinèses,

dans lesquelles il a pensé voir des bivalents en nombre égal à celui des chromosomes comptés dans le gamétophyte; pour lui, la méiose a lieu lors de la division du zygote, le carposporophyte qui naît de ce dernier est haploïde et tout le cycle de la plante — zygote excepté — se déroule en haplophase. Chez *Lemanea australis* Atkinson, Mullahy ([6]) est parvenu aux mêmes conclusions, après avoir trouvé, dans les noyaux des filaments carposporophytiques, autant de chromosomes que dans ceux des parties somatiques du gamétophyte.

Mes propres recherches ont été poursuivies à l'aide de la technique de coloration de Feulgen, sur des échantillons de *Scinaia furcellata* récoltés à Beg-Meil (Finistère), et de *Lemanea rigida* (Sirodot) Hamel recueillis sur le fond caillouteux des rivières des environs de Roscoff, où cette espèce est commune. Les préparations obtenues montrent des figures particulièrement claires qui amènent invinciblement à des conclusions opposées à celles des deux auteurs précédents.

Ainsi, chez *Scinaia*, les chromosomes sont au nombre de 7 à 9 au cours des mitoses dans les points végétatifs des gamétophytes, et de 15 à 17 lors des divisions siégeant dans les plantules issues des carpospores; chez *Lemanea rigida*, c'est 15 à 17 chromosomes qu'on rencontre dans les points végétatifs et lors de la formation des spermaties, et 31 à 34 dans les mitoses des filaments du carposporophyte. Malgré l'imprécision des nombres trouvés — imprécision due à l'exiguïté des noyaux — il est clair que dans chaque cas, le carposporophyte est diploïde et que, de la sorte, la méiose n'a pu avoir lieu lors des premières divisions du zygote. Le cycle cytologique de *Scinaia* et de *Lemanea*, tout comme celui de *Rhodochæte* et de *Nemalion*, est donc haplo-diplophasique; et cela pose, comme pour ces deux dernières algues, le complexe et troublant problème du bouclage du cycle morphologique et du cycle cytologique.

Il ne resterait plus qu'un seul cas démontré de cycle haplophasique, celui de *Batrachospermum*, établi par Kylin ([7]); mais la démonstration de cet auteur est basée sur des preuves cytologiques si incomplètes et peu convaincantes qu'on peut légitimement la mettre en doute, et avancer cette hypothèse que certains trouveront peut-être bien osée : les Rhodophycées à cycle cytologique entièrement haplophasique existent-elles ?

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 986.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2742.

(3) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1554.

(4) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 157.

(5) *Nov. Act. R. Soc. Sc. Upsaliensis*, série IV, n° 4, 1915, p. 1-55.

(6) *Bull. Torrey bot. Club*, 79 (6), 1952, p. 471-484.

(7) *Ber. deutsch, bot. Ges.*, 35, 1917, p. 155-164.

(*Station Biologique de Roscoff.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des dépôts de callose au niveau des parois sporocytaires au moyen de la microscopie de fluorescence.* Note (*) de M. **Luc Waterkeyn**, transmise par M. Pierre Martens.

La méthode de Arens, basée sur la fluorescence secondaire de la callose, a été utilisée avec succès dans l'étude des dépôts membranaires sécrétés autour des cellules microsporocytaires et des microspores de *Helleborus fœtidus* L. Cette technique a permis, en outre, la mise en évidence de dépôts analogues autour des mégasporocytes et des mégaspores d'une Cycadale, *Encephalartos poggei* Asch.

Depuis les travaux classiques de Mangin (1890, 1910) [1] sur la callose, nombres d'auteurs se sont appliqués à vérifier la fréquence et la répartition de cette substance membranaire dans les tissus végétaux, au moyen de colorations plus ou moins spécifiques et de réactifs appropriés. Récemment, plusieurs travaux importants ont permis d'élucider la structure chimique de la callose et d'en préciser les propriétés physiques (Eschrich, 1954; Kessler, 1958) [2], [3]. Enfin, en 1956, Eschrich [4] consacre à cette substance une monographie critique très documentée.

Dès 1949, Arens [5] avait introduit une nouvelle technique pour localiser les moindres dépôts de callose. Une solution décolorée de bleu d'aniline (leucobase) confère à la callose une fluorescence jaune vert intense, après excitation dans le bleu violet ou le rayonnement ultraviolet. Cette nouvelle technique a été utilisée avec succès par plusieurs auteurs (e. a. Fidalgo, 1954; Currier et Strugger, 1956; Currier, 1957; Müller-Stoll et Lerch, 1957; Linskens et Esser, 1957; Thaler et Weber, 1957).

Nous avons songé à appliquer, pour la première fois, cette dernière méthode à l'étude des parois des cellules mères du pollen. Des dépôts importants de callose (« paroi spéciale ») y ont été signalés depuis longtemps. Ceux-ci interviennent directement dans l'isolement des microsporocytes et des microspores et leur étude peut, en outre, nous renseigner sur le mécanisme de la cytocinèse. Nos observations ont porté principalement, jusqu'ici, sur *Helleborus fœtidus* L. Nous résumons ci-après l'essentiel de nos résultats.

Les premiers dépôts de callose apparaissent vers le milieu de la prophase hétérotypique (stade synizesis ou pachytène). Ils sont sécrétés contre la paroi originale de la cellule mère par le cytoplasme sporocytaire. La production, très active en prophase I, paraît s'interrompre pendant la suite de cette première division. Elle reprend pendant l'intercinèse, d'où résulte un nouveau dépôt concentrique. En télophase II et plus tard, la cytocinèse étant achevée, une ultime production de callose isole les cytoplasmes des microspores, à peine délimitées.

Au cours de la cytocinèse elle-même, différentes étapes ont pu être distinguées : 1° apparition de plaques cellulaires granuleuses, non fluores-

centes, à l'équateur des fuseaux de cytocinèse; 2° transformation de ces plaques en lames réfringentes, fortement fluorescentes et donc formées de callose dense; 3° sécrétion par chaque microspore d'une callose moins dense, qui croît par voie centripète, enrobant progressivement les plaques callosiques denses, bientôt complètement isolées.

Chaque microspore s'isole à son tour dans une logette, dont la limite interne est aussi formée de callose dense. C'est contre celle-ci que seront déposées les premières couches de l'exine. Au cours de ces phénomènes, la densité de la callose produite peut s'évaluer par l'intensité de la fluorescence et le degré de résistance à une solution de soude à 1 %.

Nous présentons ci-contre quelques documents obtenus au moyen de la méthode de Arens et mettant en évidence la localisation de la callose.

La figure 1 montre des contenus sporocytaires de *Helleborus fœtidus*, expulsés d'une loge d'anthère au stade de tétrades. Seules les couches spéciales callosiques sont fluorescentes. Fragments des parois primaires des cellules mères, cellules du tapis et microspores sont invisibles.

La figure 2 a été réalisée après l'action mitigée d'une solution de soude à 1 %. On observera un gonflement important de la paroi spéciale, dont seules persistent les couches les plus denses et les plaques cellulaires (*pc*) fortement fluorescentes. La figure 3 montre un contenu sporocytaire analogue, en contraste de phase et après coloration au noir diazol. Les couches les plus denses de la paroi spéciale et les plaques cellulaires sont bien en évidence.

Enfin, la figure 4 montre un ensemble de sporocytes de *Tradescantia virginiana* L., également traités selon la méthode de Arens.

Si l'on fait agir sur des sporocytes une solution plus concentrée de soude, tout en chauffant légèrement la préparation, toutes les couches callosiques finiront par se dissoudre. Chez *Helleborus*, seules persistent les plaques cellulaires, groupées par quatre et flottant librement dans la préparation. Dans le cas du *Tradescantia*, on parvient à isoler facilement trois plaques cellulaires libres : l'une, circulaire, formée pendant la divi-

EXPLICATION DES FIGURES.

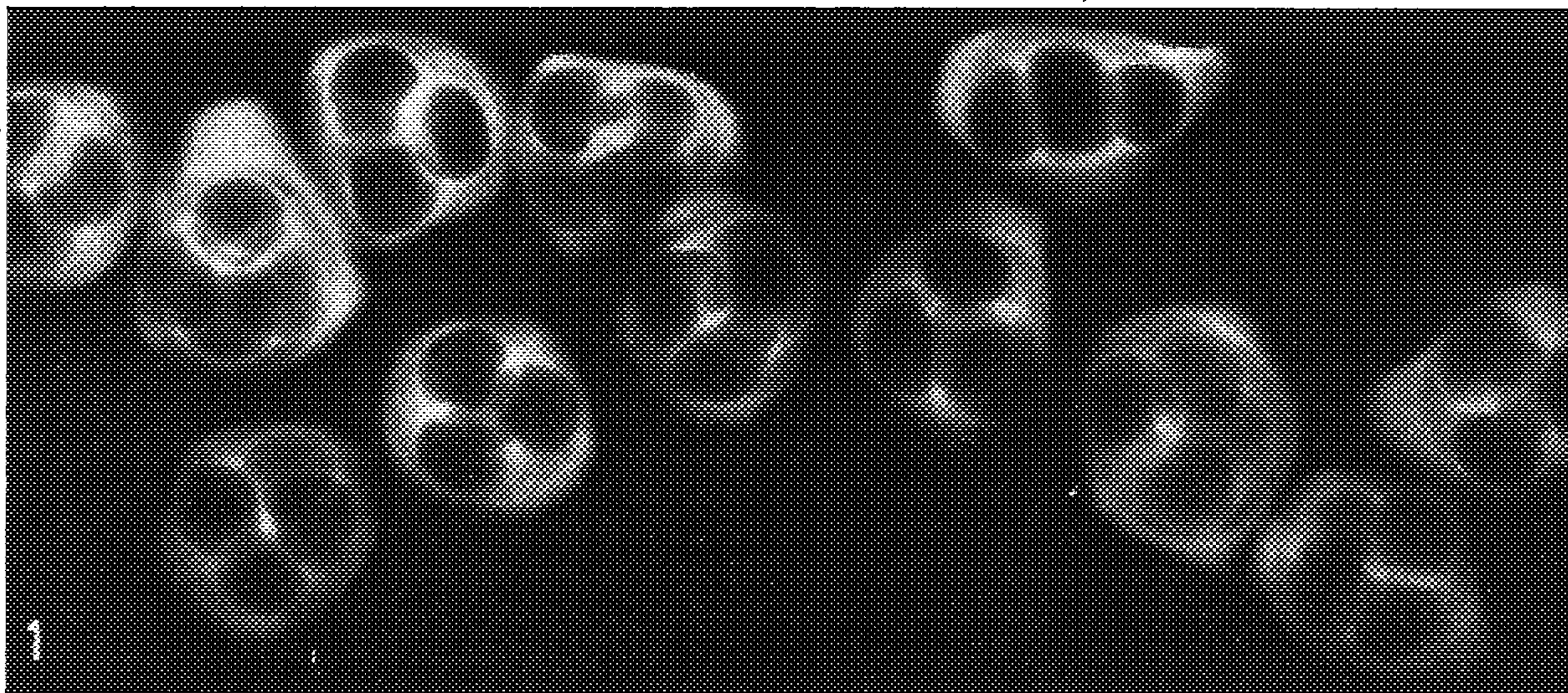
Pour les figures 1, 2 et 4 : Microscopie de fluorescence. Coloration : solution aqueuse de bleu d'aniline à 0,05 % (Merck 1275), décolorée par NH_4OH (pH 8-9). Éclairage : lampe à filament de tungstène, 6 V/30 W. Filtre d'excitation : bleu BG 12, 4 mm (Wild). Filtre d'arrêt : orange OG (Wild). Émulsion négative : Scientia 55 A 62 (Gevaert).

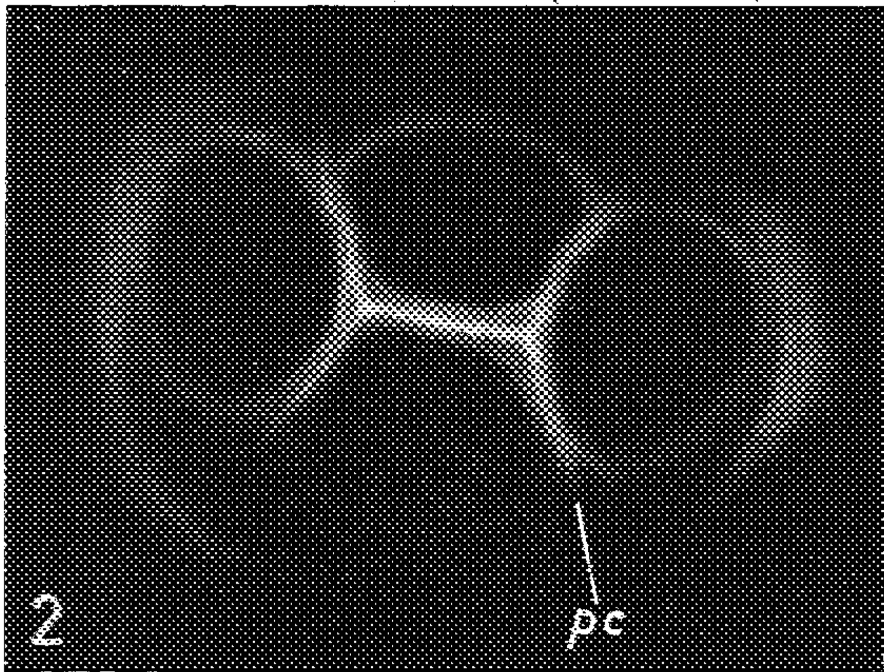
Fig. 1. — *Helleborus fœtidus* L.; contenus sporocytaires au stade de tétrades. Mise en évidence de la « paroi spéciale » callosique. (G × 600.)

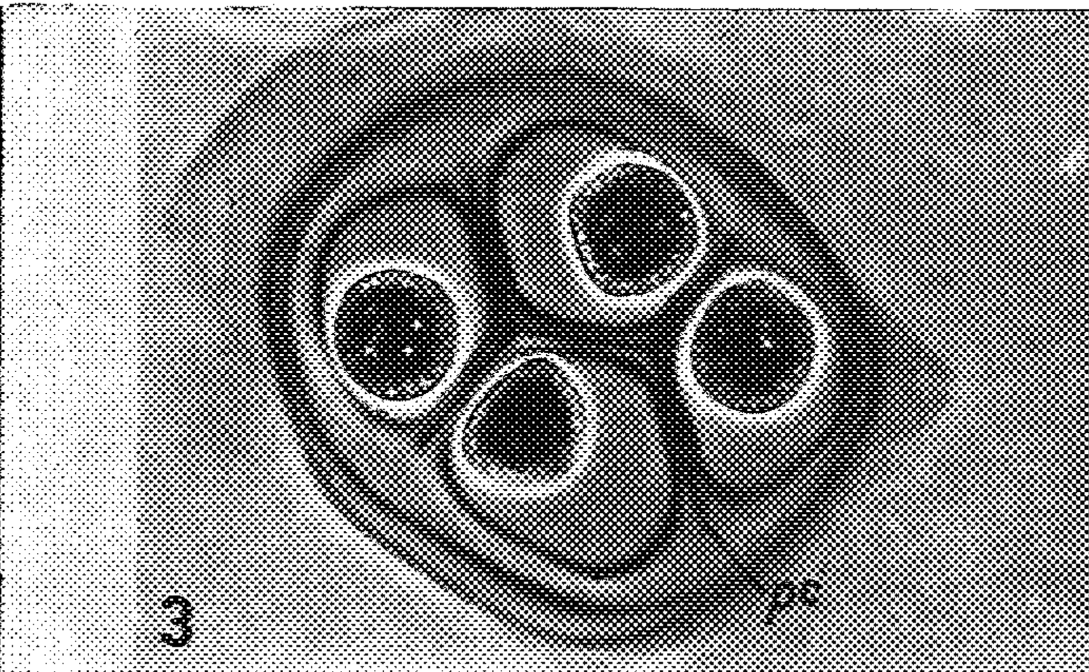
Fig. 2. — *Id.*; contenu sporocytaire isolé, après action mitigée d'une solution de soude à 1 %. Seules les couches de callose dense et les plaques cellulaires (*pc*) sont fluorescentes. (G × 900.)

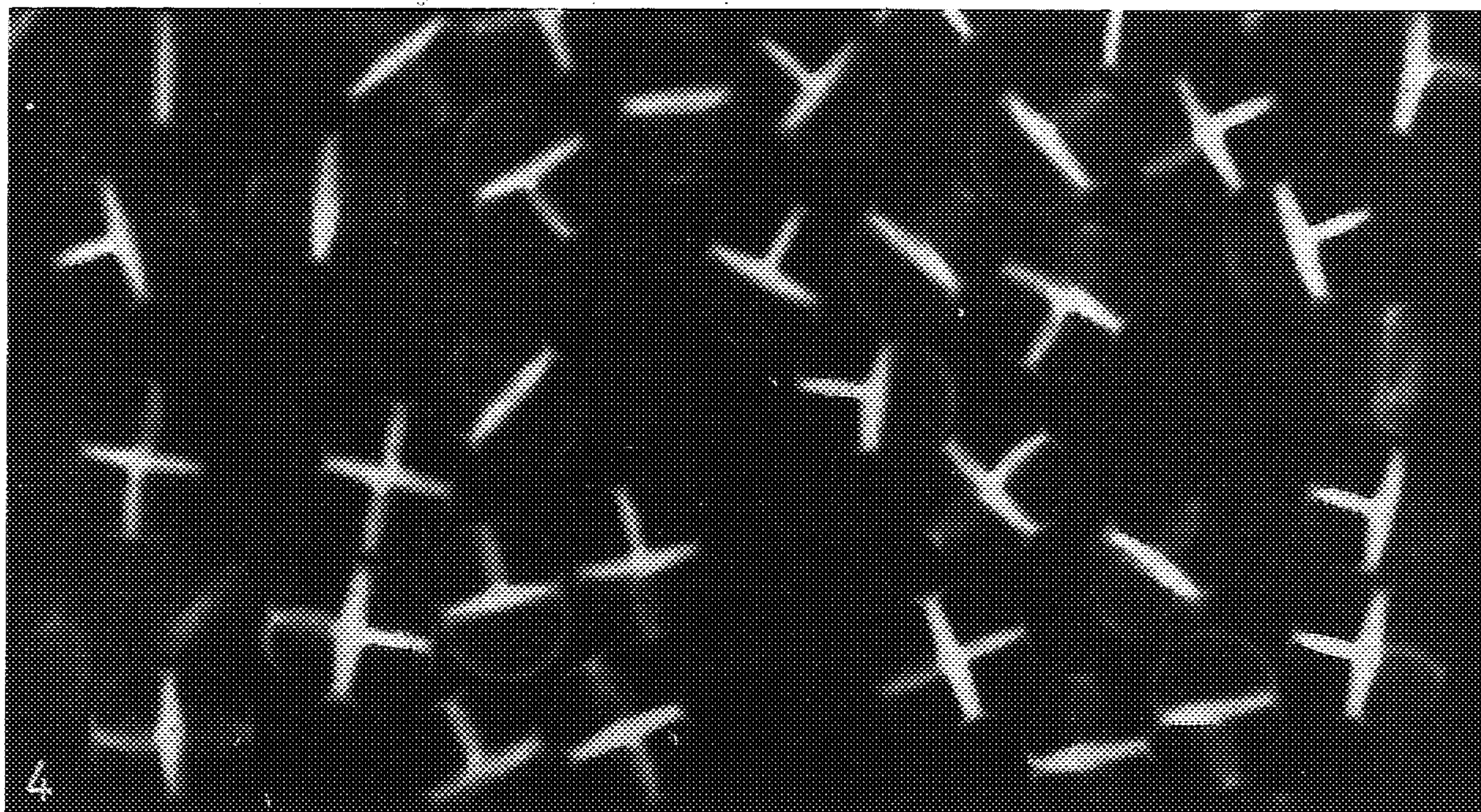
Fig. 3. — *Id.*; même objet en contraste de phase et coloré au noir diazol. (G × 700.)

Fig. 4. — *Tradescantia virginiana* L.; sporocytes au stade de tétrades. Mise en évidence des dépôts callosiques formant la « paroi spéciale ». (G × 520.)


1


2
pc


3
pc


4

sion I, et deux autres, semi-circulaires, déposées pendant la division II. Observées en contraste de phase, ces plaques cellulaires libres paraissent granuleuses et à contour déchiqueté. Elles présentent le même aspect en fluorescence.

La précision des résultats ainsi obtenus nous a incité à tenter une vérification sur un matériel tout différent. Depuis Hofmeister, le sac embryonnaire des Phanérogames est homologué à une mégaspore et le nucelle à un mégasporange. Mais la naissance, l'évolution et le sort de cette mégaspore diffèrent profondément de ce qui se passe dans l'anthère, et ces différences constituent même des caractères distinctifs, propres aux Phanérogames.

Dès lors on pouvait songer à appliquer une méthode efficace de localisation de la callose au mégasporocyte, en vue d'y vérifier des traces *éventuelles* de cette substance, voire d'une « paroi spéciale ». Il était plus indiqué de s'adresser aux Gymnospermes, où la mégaspore acquiert souvent une différenciation membranaire qui accentue son homologie avec une cellule sporale, destinée à la dissémination.

Nous avons donc conseillé à un chercheur de notre laboratoire, M. Jean De Sloover, attaché à l'étude embryologique d'une Cycadale, *Encephalartos poggei* Asch., d'appliquer la méthode de Arens à quelques coupes de son matériel. Nous pouvons annoncer dès maintenant le résultat positif de cette vérification : des dépôts fluorescents formant une véritable « paroi spéciale » callosique ont été clairement mis en évidence autour des mégasporocytes et des tétrades de mégaspores. Ces faits seront précisés dans une publication prochaine de cet auteur. Ils démontrent que, du moins chez cette Gymnosperme « primitive », le mégasporocyte et la mégaspore tendent aussi à s'isoler au sein du mégasporange-nucelle.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) L. Mangin, *Comptes rendus*, 110, 1890, p. 644 et 151, 1910, p. 279.

(2) W. Eschrich, *Planta*, 44, 1954, p. 532.

(3) G. Kessler, *Ber. Schweiz. Bot. Gesell.*, 68, 1958, p. 5.

(4) W. Eschrich, *Protoplasma*, 47, 1956, p. 487.

(5) K. Arens, *Lilloa*, 18, 1949, p. 7.

(*Institut Carnoy, Louvain, Belgique, Laboratoire de Cytologie et de Botanique.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'évaluation du degré de fibrosité des betteraves sucrières au cours de la montaison et le mode de formation des fibres.* Note de Mlle **Colette Paupardin**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le degré de fibrosité des betteraves sucrières peut être évalué grâce à des mesures d'opacité pratiquées sur des coupes colorées à la fuchsine ammoniacale. On a montré que les fibres se forment par disparition d'une cloison entre deux cellules de parenchyme en file.

Nous avons décrit [1] l'évolution de la structure de la racine de Betterave en cours de montaison et constaté la formation de fibres lignifiées. Nous avons évalué le degré de fibrosité des betteraves par une méthode colorimétrique. On a pratiqué, au-dessous du collet, des coupes transversales épaisses de 450 μ qui sont colorées à la fuchsine ammoniacale. Les parois des cellules lignifiées sont rouges, les autres cellules demeurent incolores. On mesure l'opacité au moyen d'un densitomètre électronique. Ces mesures sont faites sur le troisième anneau vasculaire à partir du centre. Le zéro correspond à une mesure faite dans une région sans cellules lignifiées. L'opacité est voisine de 20 % lorsque le xylème contient des vaisseaux mais pas de fibres; elle atteint 30 à 75 % selon le degré de fibrosité des échantillons.

Afin de rapporter ces mesures à la proportion des fibres présentes dans les racines, nous avons procédé au dénombrement de ces fibres. A l'aide de deux lames de rasoir distantes de 4 mm, on a découpé des fragments du troisième anneau vasculaire en prenant soin que le tissu vasculaire soit au milieu de ceux-ci. On dissocie ces fragments dans une solution chromique (anhydride chromique, 5 g; acide chlorhydrique fumant, 10 ml; eau, quantité suffisante pour faire 100 ml). La lamelle moyenne des cellules est détruite, mais l'échantillon conserve sa forme. On parfait la dissociation en faisant passer les tissus dans une seringue à laquelle on ajuste des aiguilles de plus en plus fines. Le dénombrement des fibres se fait avec une cellule de Nageotte. Le tableau ci-joint montre une concordance satisfaisante entre les mesures de densité optique et le dénombrement des fibres.

Densité optique (%).	Nombre de fibres par milligramme d'échantillon.	Densité optique (%).	Nombre de fibres par milligramme d'échantillon.
16	0	54	79
32	9	67	121
46	29	72	266

Nous avons précisé également le mode de formation des fibres. Des mesures ont été faites sur des betteraves fibreuses et non fibreuses de première année et aussi sur des betteraves en cours de montaison. Les

résultats ont permis d'imaginer quel pouvait être le mode de formation des fibres. Nous avons étudié les variations du rapport :

$$\frac{\text{N (nombre moyen de cellules d'un faisceau cribro-vasculaire comptées en coupe transversale)}}{\text{L (longueur moyenne de ces cellules en microns)}}.$$

Les résultats ont été interprétés en faisant intervenir les divers mécanismes possibles de différenciation (*fig.* 1).

MECANISMES		$\frac{N}{L}$	COMBINAISONS des MECANISMES
Elongation	N L ↗	constant	$\frac{N}{L}$ ↗
Division longitudinale	N ↗ L constant	↗	$\frac{N}{L}$ ↗ ↘ ou constant
Disparition de cloisons entre cellules en file	N constant L ↗	↘	$\frac{N}{L}$ ↘
			$\frac{N}{L}$ ↗ ↘ ou constant

Fig. 1. — Tableau résumant les principaux mécanismes pouvant conduire à la formation de fibres.
N, nombre moyen de cellules du parenchyme périvasculaire, compté sur des coupes transversales; L, longueur des cellules.

1° Si les fibres proviennent d'une simple élongation des cellules du parenchyme, N/L demeure constant.

2° S'il se produit des divisions longitudinales des cellules du parenchyme avant leur différenciation en fibres, N/L augmente.

3° Si les fibres se forment par suppression de cloisons entre cellules de parenchyme en file, N/L diminue.

Ces diverses possibilités peuvent en outre se combiner (*fig.* 1).

Dans les échantillons étudiés, les valeurs de N/L furent les suivantes :

— Betterave non fibreuse de première année : 12/192 et 10/175 (environ 0,06).

— Betterave en début de montaison, non fibreuse : 12/174 et 12/172 (environ 0,06).

— Betterave fibreuse de première année 14/453 et 16/456 (environ 0,03).

— Betterave en fin de montaison 11/420, 14/401, 11/414 et 14/418 (environ 0,03).

Donc, la fibrosité est caractérisée par une diminution de N/L. Il peut s'agir (*fig.* 1) d'une simple disparition de cloison entre cellules en file; ceci paraît improbable car le calibre moyen passe de 30 μ pour une cellule de parenchyme à 18 μ pour une fibre; il doit donc se produire aussi un étirement ou une division longitudinale des cellules de parenchyme; trois types de combinaisons sont possibles :

1° Division longitudinale et suppression de cloisons entre cellules en file.

2° Élongation et disparition de cloisons entre cellules en file.

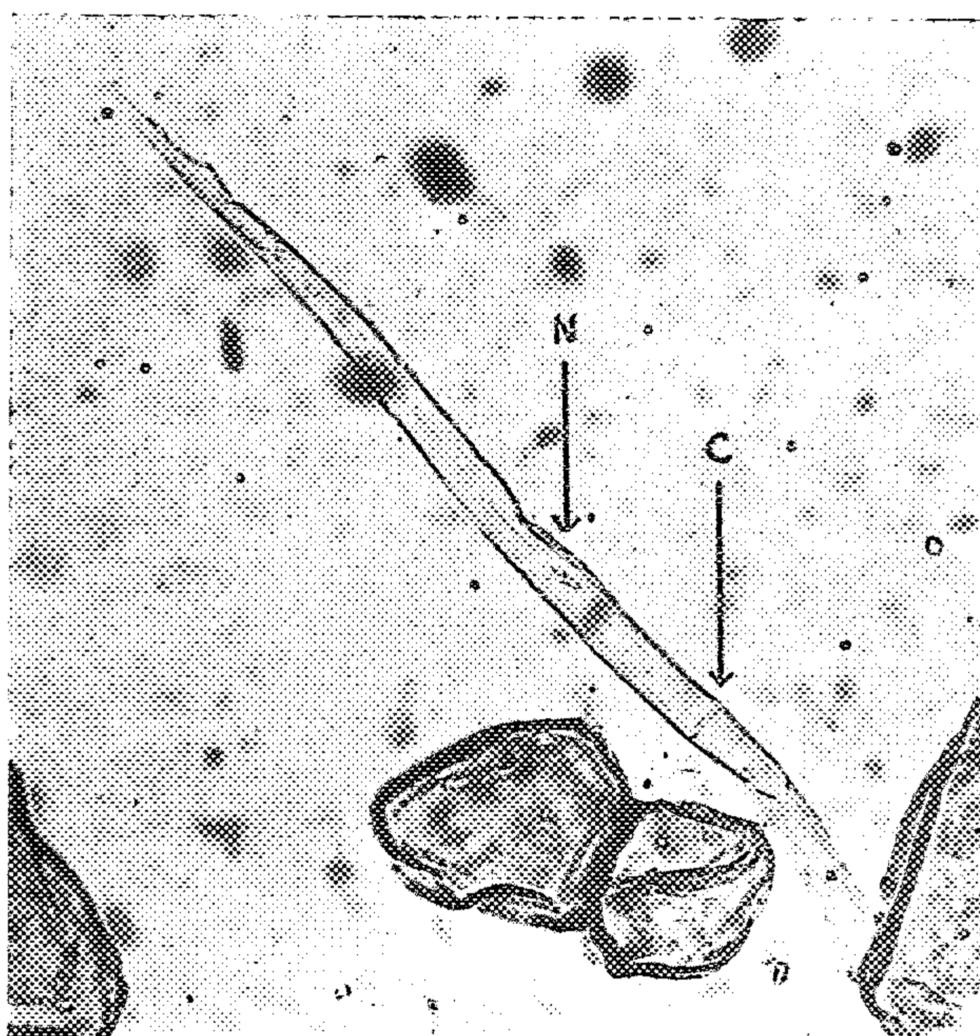


Fig. 2. — Couple de cellules parenchymateuses.
On voit l'extrémité libre de l'une d'elles qui est effilée à la manière des fibres.
C, cloison; N, noyau.

3° Élongation, division longitudinale et disparition de cloisons entre cellules en file.

Or, les mensurations montrent que la longueur d'une fibre est un peu supérieure au double de celle d'une cellule de parenchyme; ceci conduit à retenir les deux derniers types de combinaisons. Dans le produit de dissociation des tissus, nous avons remarqué que certaines cellules de parenchyme (*fig.* 2) sont associées par deux, leurs extrémités libres étant effilées à la manière des fibres. La digestion n'a pas dissocié ces couples : leur liaison est donc relativement forte. Il s'agirait là d'un stade très fugace du développement des fibres qu'on ne peut saisir qu'en observant le produit de la dissociation des tissus.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3631.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comparaison des feuilles entre-nœuds et nœuds du Blé au point de vue acides organiques et cations minéraux, peu avant la floraison.* Note (*) de M. **Yves Coïc**, M[mes] **Christiane Lesaint** et **Françoise Le Roux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons comparé le contenu et la composition en bases minérales et en acides organiques stables (pas les cétoniques) libres et salifiés des feuilles, entre-nœuds et nœuds du Blé (variété Étoile de Choisy) peu avant la floraison.

A ce stade de végétation précédant la migration des réserves vers le grain, les entre-nœuds sont gorgés de réserves nutritives (lévosine, matières azotées) et renferment une proportion de matière sèche élevée, tout comme les feuilles d'ailleurs.

Par contre les nœuds, très vascularisés sont nettement plus aqueux.

	Matière sèche pour 100 de matière fraîche.	Acidité totale (org. + min.) (méquiv pour 100 g de matière fraîche).	Bases minérales (méquiv pour 100 g de matière fraîche).		
			K.	Ca.	Mg.
Feuilles..............	22,0	35,6	13	13,5	5,5
Nœuds................	16,0	36,6	20,8	5,5	6,6
Entre-nœuds..........	24,5	10,6	6,8	1,3	1,8

Les compositions minérales de la feuille et de la tige de Blé sont très différentes : les cendres de la feuille sont beaucoup plus riches en calcium et plus pauvres en potassium; par rapport au calcium la proportion de magnésium est aussi plus faible dans la feuille que dans la tige.

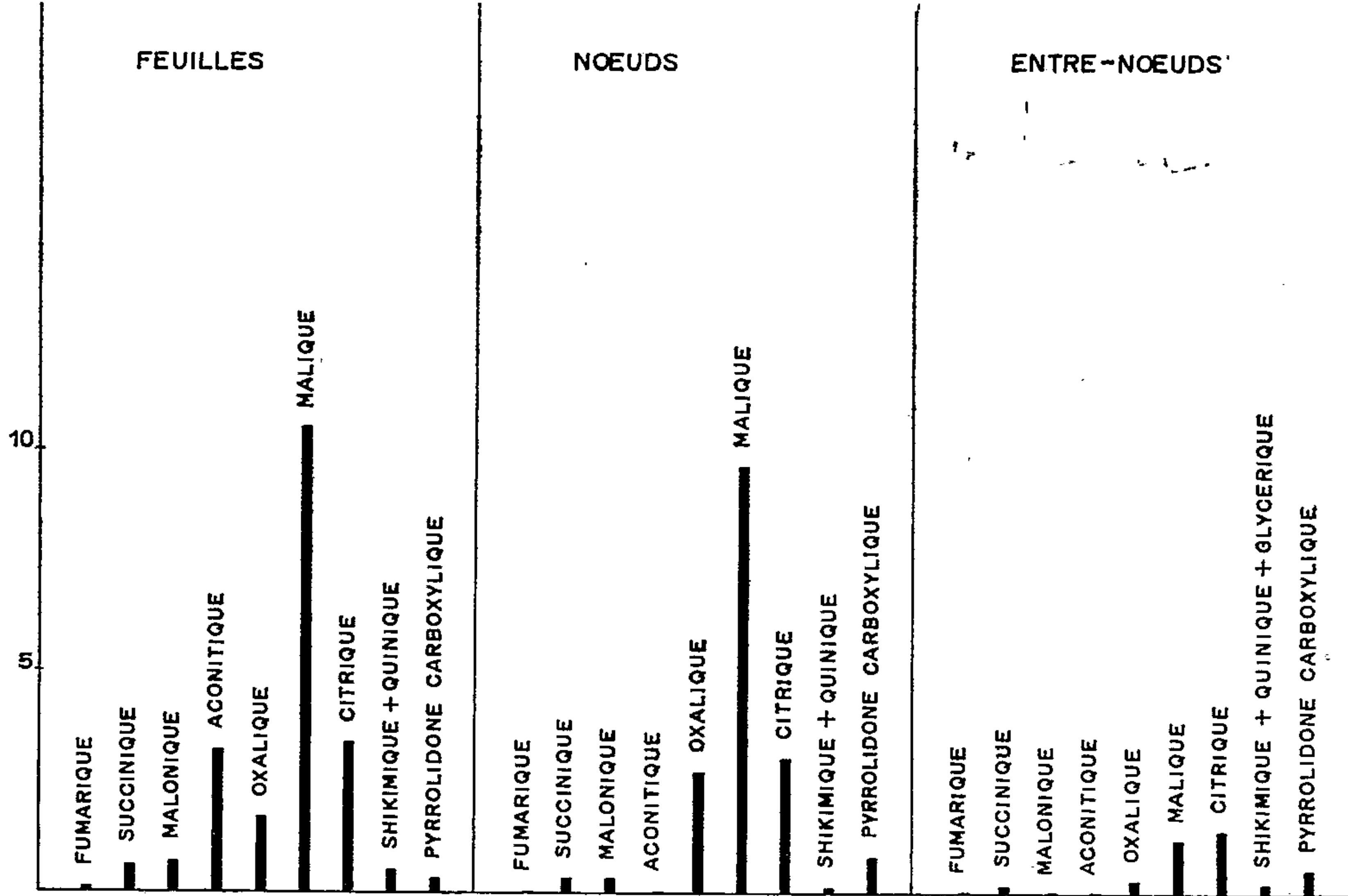
Si les entre-nœuds et nœuds ont une composition voisine en bases minérales, leur différence de teneur en ces bases est considérable et bien connue, en particulier en ce qui concerne le potassium depuis les travaux d'Isidore Pierre (1876) ([1]).

Si cette différence de teneur est considérable lorsque celle-ci est rapportée à la matière fraîche, elle est évidemment encore plus grande lorsqu'elle est rapportée à la matière sèche.

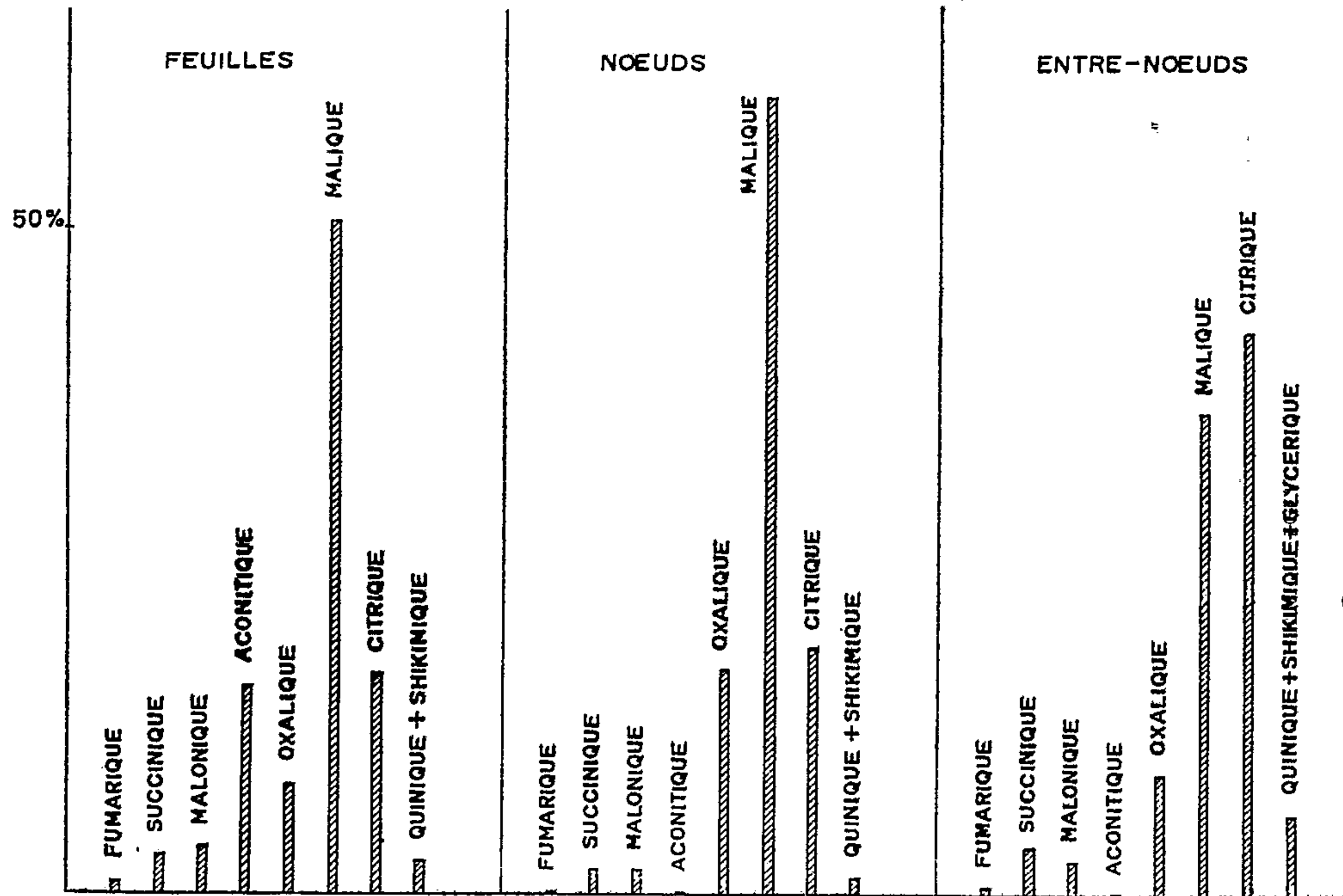
Caractéristiques de la feuille de Blé au point de vue acides organiques. — Sans attacher beaucoup d'importance dans ce travail à la teneur en acides organiques de la feuille de Blé, qui est certainement variable avec l'âge de la feuille, le stade de végétation de la plante, la nutrition minérale, etc., nous constatons toutefois qu'elle est voisine de celles trouvées pour les feuilles d'autres graminées : maïs, graminées fourragères, etc.

Les acides trouvés sont ceux généralement rencontrés dans d'autres espèces. L'acide malique est prépondérant à ce stade. L'acide aconitique est un acide abondant de la *feuille* de Blé puisqu'il est de même ordre de grandeur que l'acide citrique. L'acide oxalique est en proportion assez

forte. Nous remarquons en particulier les acides quinique et shikimique toujours rencontrés et l'acide malonique qui lui aussi est très ubiquiste. Par contre l'acide glycérique n'a pas été trouvé alors qu'il est très abondant dans les feuilles de légumineuses.



Graphique I. — Milliéquivalents pour 100 g de matière fraîche.



Graphique II. — Répartition des acides organiques entre eux.

Nous signalons que l'acide 5-pyrrolidone-2 carboxylique trouvé est vraisemblablement un « artefact » provenant du passage de la glutamine (et non de l'acide glutamique) sur permutite 50 à la température du laboratoire (au froid, la glutamine ne donne que des traces négligeables de cet acide).

Comparaison des feuilles, nœuds et entre-nœuds. — La teneur en acides organiques de la matière fraîche des entre-nœuds, peu avant la floraison, est très faible (acides organiques dosés sans l'acide 5-pyrrolidone-2 carboxylique = 3,32 méquiv. pour 100 g de matière fraîche) : environ six fois plus petite que celle des feuilles (20,8 méquiv) tandis que celle des nœuds (16,1 méquiv) n'est qu'un peu inférieure à celle de la feuille (graphique I).

La proportion relative de chaque acide organique est aussi très variable (graphique II). Il est caractéristique que la tige ne *contienne pas* (*ou seulement des traces*) *d'acide aconitique*. Si la répartition des acides organiques des nœuds est assez peu différente de celle de la feuille (à part l'acide aconitique absent, l'acide fumarique en proportion minime et l'acide oxalique en plus forte proportion dans les nœuds) celle des entre-nœuds est très différente : l'acide citrique y est en proportion du même ordre de grandeur que l'acide malique; l'ensemble acides quinique et shikimique est en proportion relativement très forte dans les entre-nœuds et l'on y trouve une faible proportion d'acide glycérique.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) J. Isidore-Pierre, *Ann. Agron.*, 2, 1876, p. 59-72.

(*Station centrale de Physiologie végétale. C. N. R. A. Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la fraction « non ionique » de l'extrait de malt et de quelques sucres sur le rythme endogène de zonations d'*Alternaria tenuis *auct.* Note (*) de M. **Stephan Jerebzoff**, transmise par M. Henri Gaussen.

Alternaria tenuis forme des zonations à l'obscurité et à 23°C sur extrait de pomme de terre si l'on apporte la fraction « non ionique » de l'extrait de malt ou certains sucres, en particulier le glucose, le maltose, le mannose et le lactose. Les zonations apparaissent dans des limites déterminées de concentrations pour chacun des sucres employés; la période interne dépend aussi de la nature de ces sucres.

Alternaria tenuis, cultivé à l'obscurité et à 23°C, présente une croissance uniforme sur extrait de pomme de terre alors qu'il forme des zonations sous un rythme de 50 h sur extrait de malt (1). En présence d'un mélange approprié des deux extraits précités, un rythme interne, soit de 45 h, soit de 35 h se manifeste (2). Aussi, ai-je voulu rechercher quels étaient le ou les facteurs de l'extrait de malt, actifs sur le déclenchement des zonations d'*Alt. tenuis*.

L'extrait de malt a tout d'abord été divisé par macération à froid dans l'alcool éthylique à 70° en deux parties, l'une soluble, l'autre insoluble. Puis la partie soluble dans l'alcool a été séparée en trois fractions dites « acide », « basique » et « non ionique », après passage sur résines Dowex 1 et 50. Enfin, chacune des quatre fractions ainsi obtenues (« acide », « basique », « non ionique » et celle insoluble dans l'alcool) a été incorporée dans l'extrait aqueux gelosé de 50 g/l de pommes de terre pelées, à des doses correspondant à 5, 10 et 20 g/l d'extrait brut de malt. Les autres conditions expérimentales étaient celles indiquées antérieurement (1), (2). Des milieux témoins étaient constitués ici, soit par l'extrait de pomme de terre, soit par cet extrait additionné de 5 g/l d'extrait de malt, ou encore par l'extrait de malt seul.

Le champignon cultivé à l'obscurité et à 23°C pendant 15 jours, en présence des diverses fractions de l'extrait de malt, *a formé des zonations uniquement lorsqu'il recevait la fraction « non ionique »*; ces zonations étaient très faibles pour la plus petite dose utilisée, très apparentes pour les deux autres. La période interne était alors de 39 h, soit égale à celle des cultures témoins sur extrait de pomme de terre + extrait de malt, contre 50 h pour les cultures sur extrait de malt seul.

Ces faits montrent que, en présence de l'extrait de pomme de terre, toute l'activité de l'extrait de malt, aussi bien sur le déclenchement du rythme interne que sur l'établissement de la période, est contenue dans sa fraction « non ionique », soluble dans l'alcool à 70°. Cette partie s'avère de plus hydrosoluble et thermostable.

L'analyse chromatographique de la fraction « non ionique » de l'extrait de malt m'a permis d'y déceler du glucose, du fructose, du maltose, du saccharose et du raffinose. J'ai alors éprouvé systématiquement l'action de nombreux sucres, à l'état pur, sur le déclenchement du rythme d'*Alt. tenuis*. Je ne signalerai pour le moment qu'un certain nombre de résultats obtenus avec les cinq composés précités, ainsi qu'avec le mannose et le lactose.

Formation des zonations (zon.) et durée de la période interne (τ, en heures), après 15 jours de croissance à 23°C et à l'obscurité, chez Alt. tenuis *en présence de sucres.*

[Les cultures développées : sur extrait de pomme de terre (PT), n'ont pas donné de zonations; sur extrait de malt (M), ont formé six zonations avec période de 50 h; sur PT + M, sept zonations avec période de 39 h.]

Sucres employés.		Grammes de sucres ajoutés par litre d'extrait de pomme de terre.					
		0,2.	1.	5.	10.	25.	50.
Glucose.	zon.....	o	6 floues	6 belles	6 nettes	o	o
	τ.......	-	45	43	51	-	-
Mannose.	zon.....	o	Traces	6 belles	6 assez nettes	o	o
	τ.......	-	?	46	46	-	-
Fructose.	zon.....	-	-	6 floues	-	-	-
	τ.......	-	-	48?	-	-	-
Lactose	zon.....	o	Traces	5 à 6 floues	o	-	o
	τ.......	-	-	46?	-	-	-
Maltose.	zon.....	o	6 floues	6 très belles	6 très belles	6 belles	6 assez nettes
	τ.......	-	?	53	55	54	50?
Saccharose.	zon.....	-	-	6 belles	-	-	-
	τ.......	-	-	52	-	-	-
Raffinose.	zon.....	-	-	4 à 5 floues	-	-	-
	τ.......	-	-	43?	-	-	-

Dans le tableau ci-dessus sont consignées les diverses observations. Nous pouvons en retenir les faits suivants :

1° tous les sucres employés, ajoutés à l'extrait de pomme de terre, déclenchent le rythme de zonations d'*Alt. tenuis*, mais dans des limites de concentrations différentes pour chacun; leur nature influe aussi sur l'intensité du phénomène;

2° au bout de 15 jours et au moins dans les cas où les zonations sont bien apparentes, leur nombre est égal à 6;

3° la durée de la période interne varie entre 43 et 51 h dans le cas du glucose; elle est voisine de 46 h dans celui du mannose et du lactose et égale à 50-55 h lorsqu'on apporte le maltose. Enfin, en ce qui concerne le saccharose, le fructose et le raffinose (5 g/l), la période est de 52 h pour le premier et d'environ 48 et 43 h pour les deux autres.

Ces données ajoutées à celles antérieurement établies, montrent que :

— Lorsqu'*Alt. tenuis* pousse sur 1 g/l d'extrait de malt gelosé, des zonations apparaissent (4). Il faut ajouter dans l'extrait de pomme de terre

au moins 1 g/l d'un des sucres expérimentés pour provoquer le même phénomène. Le champignon peut donc manifester son rythme endogène lorsqu'il reçoit des composés de l'extrait de malt, ou du mélange extrait de pomme de terre+sucres. Comme l'extrait de malt renferme dans sa fraction active plusieurs des sucres précités, on est en droit de considérer que ces substances sont des facteurs actifs sur le déclenchement du phénomène périodique considéré. L'activité plus élevée des sucres quand ils sont présents dans l'extrait de malt peut être attribuée, soit à leur action synergique, soit à des combinaisons particulières avec des facteurs encore inconnus.

— Des sucres de même poids moléculaire peuvent agir sur le déclenchement du rythme de zonations sous des échelles de concentrations très différentes (maltose et lactose par exemple). Pour une dose donnée, la durée de la période ainsi que la netteté des zonations formées sous l'action des trois hexoses, ou bien des trois diholosides employés, peut être aussi différente. Dans les conditions expérimentales utilisées, la structure même des sucres paraît ainsi jouer un rôle important sur le fonctionnement du rythme endogène de zonations d'*Alt. tenuis*.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) S. JEREBZOFF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 163.

(2) S. JEREBZOFF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 782.

(3) La stérilisation a été effectuée soit à froid par l'éther éthylique, soit à 105°C pendant 20 mn. Les résultats étaient les mêmes dans les deux cas.

(4) Données non publiées.

ANTHROPOLOGIE. — *Étude anthropométrique de la différenciation sexuelle chez l'adulte français de 20 à 26 ans. Caractères classiques.* Note de Mlle **Suzanne de Félice** et M. **Pierre Vassal**, présentée par M. Paul Portier.

Ayant pu examiner simultanément, de 1948 à 1950, suivant la technique anthropométrique du Laboratoire d'Anthropologie de l'École des Hautes Études, l'un un important groupe de militaires français, l'autre un groupe de 140 Françaises, nous avons comparé systématiquement les mesures de 60 hommes et 60 femmes de même âge (20 à 26 ans, âge moyen des deux sexes : 22 ans 9 mois), d'origines géographiques aussi proches que possible et de milieux professionnels voisins.

Ont été comparés 103 caractères anthropométriques classiques, plus un certain nombre d'indices nouveaux dont nous parlerons ultérieurement.

Voici nos principaux résultats concernant les mesures classiques :

1. *Mesures absolues.* — Toutes sont supérieures chez l'Homme, sauf trois : la largeur maximale du bassin et le périmètre maximal de la cuisse supérieurs chez la Femme, et la hauteur des lèvres sensiblement la même dans les deux sexes.

Nous avons exprimé chaque différence (H — F) en pour-cent de la mesure masculine H.

Principales mesures absolues (1).

	Hommes.		Femmes.			
	M.	σ.	M.	σ.	H—F.	$\frac{(H-F)100}{H}$.
Corps.						
Poids	64,15	8,03	55,59	6,78	8,56	13,34
Stature	169,63	7,42	160,44	6,05	9,19	5,41
Taille-assis	89,58	3,10	85,15	3,01	4,43	4,94
Tronc.						
Longueur antérieure du tronc	51,57	2,15	47,73	2,48	3,84	7,44
Largeur biacromiale	39,16	1,75	35,82	1,62	3,34	8,52
» bicrête	28,30	1,60	29,57	2,26	— 1,27	— 4,48
Périmètre minimal du cou	36,02	1,62	31,02	1,42	5,00	13,88
» du thorax	93,79	4,78	82,77	4,18	11,02	11,74
» de l'abdomen	75,56	4,88	66,46	4,44	9,10	12,04
Membre supérieur.						
Longueur du membre supérieur	74,78	3,88	69,88	3,41	4,90	6,55
» du bras	31,80	2,07	30,50	1,69	1,30	4,08
» de l'avant-bras	25,39	1,47	22,85	1,18	2,54	10,00
» de la main	189,31	8,78	178,05	8,65	11,26	5,94
Périmètre maximal du bras	28,67	1,89	26,67	1,98	2,00	6,97
» maximal de l'avant-bras	25,86	1,48	22,79	1,31	3,07	11,87
» minimal de l'avant-bras	16,89	1,05	14,95	0,87	1,94	11,48

	Hommes.		Femmes.			
	M.	σ.	M.	σ.	H—F.	$\frac{(H-F)100}{H}$.
Membre inférieur.						
Hauteur ilio-spinale	94,65	5,20	89,99	4,27	4,66	4,92
Longueur de la cuisse	49,20	2,80	48,08	2,55	1,12	2,27
» de la jambe	37,81	2,40	34,97	2,27	2,84	7,51
» du pied	26,41	1,35	24,22	1,02	2,19	8,29
Périmètre maximal de la cuisse	51,60	3,41	53,98	3,43	— 2,38	— 4,61
» maximal de la jambe	34,81	2,23	34,22	2,04	0,59	1,69
» minimal de la jambe	22,03	1,49	21,12	1,40	0,91	4,13
Tête.						
Périmètre céphalique	575,35	17,85	558,70	13,50	16,65	3,18
Longueur maximale de la tête	192,90	7,13	183,53	5,37	9,37	4,85
Largeur maximale de la tête	153,86	6,47	151,06	4,93	2,80	1,81
» frontale minimale	106,84	4,86	105,90	4,86	0,94	0,87
» bizygomatique	140,28	5,46	133,94	4,97	6,34	4,51
Hauteur faciale morphologique	123,55	5,97	113,67	6,05	9,88	7,99
Largeur bigoniaque	107,55	5,43	99,83	5,68	7,72	7,17
Hauteur du nez	53,77	3,56	52,40	3,98	1,37	2,54
Largeur du nez	34,97	2,66	31,46	2,31	3,51	10,03
Hauteur de la bouche	16,42	3,25	16,65	2,66	— 0,23	— 1,40
Largeur de la bouche	52,30	3,45	48,38	3,64	3,92	7,49

2. *Mesures relatives.* — Sur 32 mesures exprimées en pour-cent de la stature et concernant le corps, 6 seulement fournissent des différences nettes : la largeur bicrête relative et le périmètre maximal de la cuisse

Principales mesures relatives.

	H.	F.	H—F.	$\frac{(H-F)100}{H}$.
Longueur antérieure du tronc	30,40	29,74	0,66	2,17
Largeur biacromiale	23,08	22,32	0,76	3,29
» bicrête	16,68	18,43	—1,75	— 8,49
Périmètre minimal du cou	21,23	19,33	1,90	8,94
» du thorax	55,29	51,58	3,71	6,71
» de l'abdomen	44,54	41,42	3,12	7,00
Longueur du membre supérieur	44,08	43,55	0,53	1,20
» du bras	18,74	19,01	—0,27	— 1,44
» de l'avant-bras	14,96	14,24	0,72	4,81
» de la main	11,15	11,09	0,06	0,53
Périmètre maximal du bras	16,90	16,62	0,28	1,65
» maximal de l'avant-bras	15,24	14,20	1,04	6,82
» minimal de l'avant-bras	9,95	9,31	0,64	6,43
Hauteur ilio-spinale	55,79	56,08	—0,29	— 0,51
Longueur de la cuisse	29,00	29,96	—0,96	— 3,31
» de la jambe	22,28	21,79	0,49	2,19
» du pied	15,56	15,09	0,47	3,02
Périmètre maximal de la cuisse	30,41	33,64	—3,23	—10,62
» maximal de la jambe	20,52	21,32	—0,80	— 3,89
» minimal de la jambe	12,98	13,16	—0,18	— 1,38

relatif, plus élevés chez la Femme; les périmètres minimal du cou, de l'abdomen, maximal de l'avant-bras et du thorax relatifs, plus grands chez l'Homme. Ces mesures ont été calculées avec les moyennes des mesures absolues et de la stature.

3. *Indices classiques.* — Le meilleur indice classique de différenciation sexuelle, l'indice acromio-iliaque, est supérieur chez la Femme, celle-ci ayant les épaules plus étroites que l'Homme et le bassin plus large. Pour le corps, les deux indices fournissant les différences les plus nettes, après l'indice thoracique également supérieur chez la Femme, sont les indices brachial et crural, supérieurs chez l'Homme.

Pour la tête, sont supérieurs chez la Femme les indices buccal, fronto-zygomatique, céphalique et fronto-pariétal. Les neuf autres sont supérieurs chez l'Homme, l'indice nasal fournissant la plus grande différence, et les indices auriculaire et facial supérieur donnant des différences infimes.

PRINCIPAUX INDICES (2).

	H.	F.	H—F.	$\frac{(H-F\ 100)}{H}$.
	CORPS.			
Indice acromio-iliaque*	72,32	82,53	—10,21	—14,11
» thoracique	136,26	144,98	— 8,72	— 6,39
» brachial*	79,86	74,94	4,92	6,16
» de la main	45,71	43,39	2,32	5,07
» intermembral	79,00	77,65	1,35	1,70
» crural*	76,85	72,84	4,01	5,21
» du pied	39,15	39,14	0,01	0,02
	TÊTE.			
Indice céphalique	79,76	82,30	— 2,54	— 3,18
» fronto-pariétal	69,43	70,10	— 0,67	— 0,96
» transverso-zygomatique	91,17	88,66	2,51	2,75
» fronto-zygomatique	76,16	79,06	— 2,90	— 3,80
» facial morphologique	88,07	84,86	3,21	3,64
» zygo-mandibulaire	76,66	74,53	2,13	2,77
» nasal	65,03	60,03	5,00	7,68
» buccal	31,39	34,41	— 3,02	— 9,62

(1) Les mesures du corps sont exprimées en kilogrammes et centimètres, sauf la longueur de la main exprimée en millimètres ainsi que toutes les mesures de la tête.

(2) Tous ces indices ont été calculés à partir des moyennes des mesures composantes, sauf les indices marqués d'un astérisque (moyennes des indices individuels).

(*Laboratoire d'Anthropologie du Musée de l'Homme.*)

ZOOLOGIE. — *La zonation de la faune au mont Nimba (Guinée).* Note (*) de MM. **Maxime Lamotte** et **Roger Roy**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Le mont Nimba, aux frontières de la Guinée, du Libéria et de la Côte d'Ivoire, culmine à 1750 m, soit 1200 m au-dessus de la plaine environnante ([1]). Son altitude est suffisante pour déterminer des différences climatiques accentuées et, conjointement, la présence de peuplements végétaux originaux, dont le plus important est une prairie montagnarde qui couvre la majeure partie des crêtes au-dessus de 900 m.

Rigueur du climat — où alternent deux saisons excessivement contrastées — et pauvreté du milieu végétal entraînent un appauvrissement très marqué de la faune : beaucoup de formes des milieux herbacés de la région ne s'élèvent pas au-dessus d'une altitude limite bien inférieure à celle des sommets. Pour des centaines d'espèces, cette limite est voisine de 800-900 m : elles n'interviennent donc pas dans le peuplement de la prairie d'altitude (*fig.*, type A). Pour un certain nombre, la limite est de 1100 à 1200 m, et elles participent donc seulement au peuplement de la zone inférieure de la prairie : la Fourmi *Paltothyreus tarsatus* Fabricius par exemple (type B).

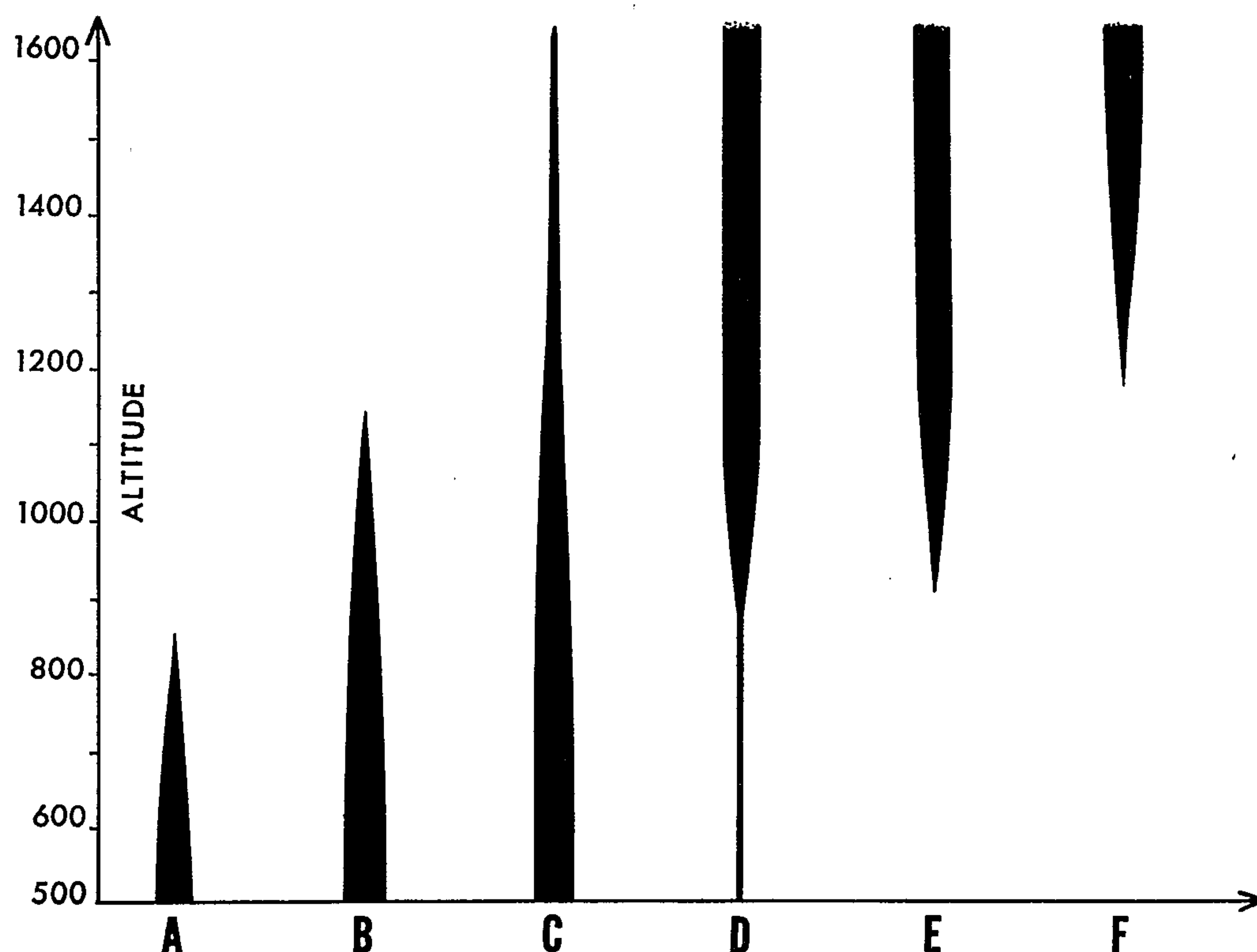
L'essentiel du peuplement de la prairie d'altitude peut être rangé en deux catégories principales.

La première renferme des formes de plaine qui sont simplement plus tolérantes que les autres aux variations climatiques et notamment au froid. Parmi elles le Termite *Rostrotermes cornutus* Grassé, la Blatte *Cartoblatta lamottei* Princis, la Mante *Danuria buchholzi* Gerstaecker, les Fourmis *Euponera caffraria* Emery et *Crematogaster impressa* Emery n'atteignent pas, ou guère, les crêtes (type C). Au contraire, des formes comme la Mante *Miomantis misana* (Giglio-Tos), les Acridiens *Cannula karschi* Kirby et *Odontomelus togoensis* Ramme, l'Opilion *Prolacurbs villiersi* Roewer, sont abondantes en prairie d'altitude alors que leurs densités sont bien plus faibles en plaine (type D).

A côté de ces éléments qui se retrouvent en plaine, les zones élevées du Nimba abritent des espèces strictement orophiles. Malgré la faible superficie totale du milieu montagnard — à peine quelques dizaines de kilomètres carrés — le nombre de ces formes est loin d'être négligeable et certaines sont représentées par un très grand nombre d'individus.

Toutes ont pour limite inférieure de leur répartition une cote comprise entre 900 et 1200 m. Ainsi la Blatte *Epilampra pluriramosa* (Karny), les

Orthoptères *Homorocoryphus brevipennis* Chopard et *Pteronemobius albolineatus* Chopard, la Fourmi *Camponotus trægaordhi* Santschi, descendent depuis les crêtes jusqu'à la limite inférieure de la prairie, vers 1000 à 900 m (type E). Le Gastéropode *Gonaxis lamottei* Binder, les Acridiens *Platyphymus nimbaensis* Chopard et *Parga lamottei* Chopard, et surtout le Batracien *Nectophrynoides occidentalis* Angel, sont au contraire limités à la zone supérieure, au-dessus de 1200 m (type F).



Types de répartition des espèces animales avec l'altitude au Mont Nimba.
A et B, espèces planitiaires; C, espèces plus ou moins indifférentes;
D, espèces pseudo-orophiles; E et F, espèces orophiles.

La répartition des espèces en fonction de l'altitude est, on le voit, déterminée avec rigueur. Au-dessus d'une région planitiaire à faune riche et relativement variée, une zone montagnarde, de 900 à 1750 m d'altitude, occupée en grande partie par une « prairie », abrite une faune dont la double caractéristique est d'être très appauvrie au total mais de renfermer néanmoins une quantité notable d'espèces orophiles. Au sein de cette zone montagnarde, une subdivision existe vers 1200 m, limite supérieure de diverses espèces de plaine et limite inférieure de certaines espèces orophiles.

Quoique peu importante, la dénivellation n'en a donc pas moins permis l'établissement de distribution altitudinales très nettes, que la rudesse des

pentes, en diminuant l'importance des zones de transition, rend plus schématiques encore : à une décantation massive des formes planitiaires se superpose dans la zone supérieure l'apparition de formes orophiles particulières.

(*) Séance du 12 juin 1961.
(1) † J. C. Leclerc, † J. Richard-Molard, M. Lamotte, G. Rougerie et R. Portères, *La chaîne du Nimba. Essai géographique*, Mémoire I. F. A. N., n° 43, 1955.

(*Laboratoire de Zoologie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

EMBRYOLOGIE. — *Observations* in vivo *de la transformation des médulloblastes en neurocytes chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. Raoul-Michel May, Mlle Bernadette Courtey et M. Jean-Pierre Denèfle, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Depuis les premières observations *in vivo* de Harrison (1) sur la croissance des expansions neuroblastiques des cellules médullaires, la plupart des auteurs qui se sont occupés de ce problème se sont adressés aux ganglions nerveux : Huzella (2), Levi et Godina (3).

Afin de déterminer les tout premiers stades de transformation des médulloblastes en neuroblastes puis en neurocytes, nous avons appliqué la technique de l'un de nous (4) sur la culture de fragments médullaires d'embryons de Poulet après sept jours d'incubation. L'étude *in vivo* au contraste de phase et au moyen de la cinématographie se fait au mieux en utilisant la technique de la chambre à huile de de Fonbrune (5) que nous avons adaptée au contraste de phase (6).

1° Après une heure de culture, la surface du fragment médullaire (*fig.* 1) se présente sous forme d'un amas de cellules rondes indifférenciées; elle est animée d'une pulsation rapide bien mise en évidence par la cinématographie en prenant une image toutes les 10 s. Cette pulsation est due à des mouvements individuels des cellules. Leur cytoplasme renferme des petits granules sombres en état de constante agitation.

2° Les noyaux ronds sont nettement visibles mais, pour les observer plus en détail, nous avons isolé mécaniquement des groupes de quelques cellules ou même des cellules individuelles (*fig.* 2). On peut alors observer une rotation du noyau qui se surajoute à la pulsation cellulaire. Cette rotation,

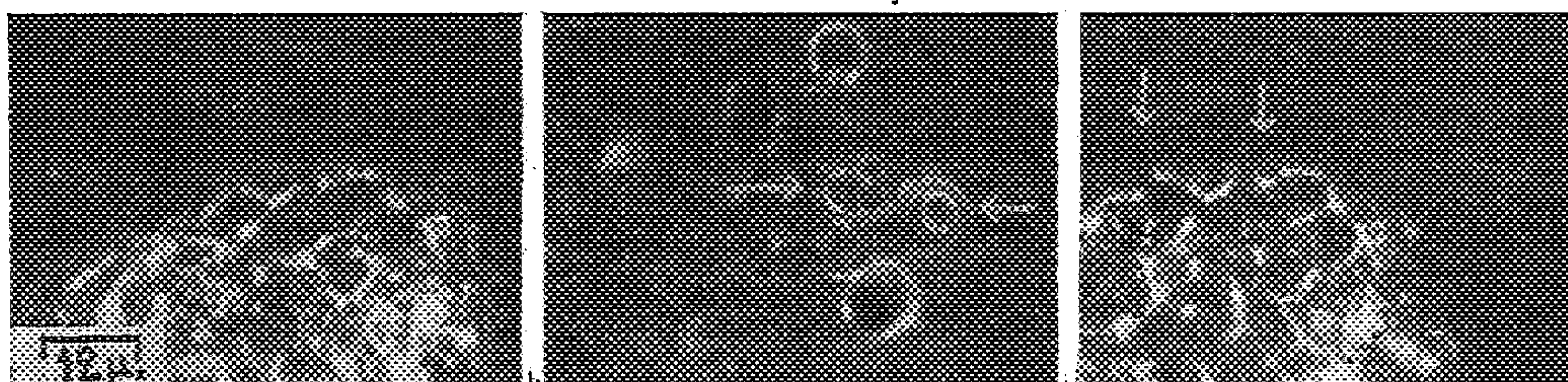


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Aspect au contraste de phase de la surface du fragment médullaire après 1 h de culture. Amas de cellules rondes indifférenciées.

Fig. 2. — Médulloblastes isolés pour montrer l'aspect de leur noyau (indiqués par des flèches).

Fig. 3. — Formation de cônes périphériques (indiqués par des flèches).

lente, est pendulaire; en général le noyau tourne d'un quart à une demi-circonférence pour revenir à sa position initiale; ce mouvement est plus ou moins saccadé.

3° Dès ce moment certains des médulloblastes possèdent un ou plusieurs petits cônes périphériques (*fig.* 3). A l'apparition de ces cônes les pulsations cellulaires cessent; il semble qu'on puisse dès lors considérer ces cellules comme des neuroblastes. Un cône par cellule s'allonge rapidement (*fig.* 4)

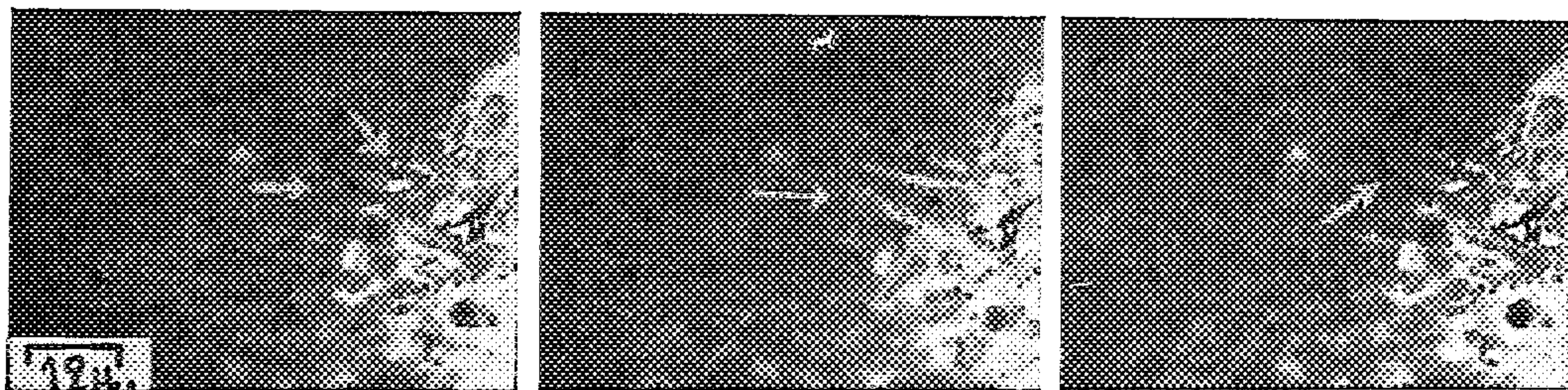


Fig. 4. Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 4. — Allongement des cônes et formation des vacuoles.
Fig. 5. — Le corps cellulaire rond devient piriforme; épaississement de l'expansion.
Fig. 6. — Différenciation terminale de l'expansion après 5 h de culture.



Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 7. — Courbure de la moitié distale de l'expansion vers le péricaryon.
Fig. 8. — Accentuation de la courbure et ramifications latérales.
Fig. 9. — L'expansion acquiert une orientation rectiligne définitive.

et au centre de cette expansion apparaissent des espaces vacuolaires allongés. De rond, le corps cellulaire devient alors piriforme (*fig.* 5) et une partie de sa masse s'intègre à l'expansion en croissance par poussées successives; l'expansion s'épaissit mais ne possède encore aucune différenciation terminale; seules de légères excroissances latérales apparaissent parfois.

4° Cinq heures environ après la mise en culture des différenciations terminales (*fig.* 6) s'établissent, formant des angles variés avec l'axe de l'expansion. Dès ce moment la croissance est accélérée, mais désorientée.

Les terminaisons, en effet, loin de croître en ligne droite, se courbent vers leur péricaryon (*fig.* 7). Cette courbure peut aller jusqu'à un étalement de la moitié distale de l'expansion sur la surface du fragment (*fig.* 8); plusieurs ramifications s'étant formées, chacune de celles-ci a une orientation différente, parfois formant angle droit avec l'axe de l'expansion; l'ensemble prend alors un aspect anastomotique. Ce n'est qu'un peu plus tard qu'une direction définitive plus ou moins rectiligne (*fig.* 9) est acquise, presque toujours perpendiculaire à l'explant; la croissance ultérieure de l'expansion accentuera cette orientation.

Conclusions. — Avant la transformation des médulloblastes en neuroblastes on observe une pulsation cellulaire, une agitation des granules cytoplasmiques et une oscillation pendulaire des noyaux; le premier indice de leur transformation se voit sous forme de petits cônes; l'allongement de ceux-ci s'accompagne de la transformation piriforme de la cellule jusque-là ronde; des protubérances latérales apparaissent avant les ramifications terminales des expansions. Celles-ci sont d'abord désorientées, se courbant vers leur péricaryon d'origine, puis croissent en direction rectiligne.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) R. G. HARRISON, *Soc. Exper. Biol. Med. Proc.*, 4, 1906-1907, p. 140-143.
(2) T. HUZELLA, *C. R. Ass. Anat.*, 33, 1938, p. 235-241.
(3) G. LEVI et G. GODINA, *C. R. Ass. Anat.*, 107, 1960, p. 461-465.
(4) R. M. MAY et M. J. THILLARD, *Arch. Biol.*, 65, n° 3, 1954, p. 339-362.
(5) P. DE FONBRUNE, *Technique de micromanipulation*, Masson, Paris, 1949, p. 1-200.
(6) B. COURTEY et J.-P. DENÈFLE, *C. R. Ass. Anat.*, 2, 1959, p. 201-209.

(*Laboratoire de Zoologie, Anatomie comparée,*
Faculté des Sciences, Paris,
Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Potentiels générateurs par activation mécanique de la membrane somatique.* Note (*) de M. **Nicolas Chalazonitis** et Mme **Angélique Arvanitaki-Chalazonitis**, présentée par M. Robert Courrier.

Le soma géant d'*Aplysia* réagit à une compression locale réversible imprimée sur sa membrane par un potentiel générateur gradué en fonction de l'intensité du stimulus. Au seuil, une décharge de pointes se superpose au potentiel générateur. Potentiel générateur et décharge de pointes sont abolis par l'incidence de potentiels postsynaptiques d'inhibition.

On savait déjà qu'une simple compression sur la membrane du neurone ganglionnaire d'*Aplysia* à l'aide d'un microïnstrument non pénétrant constitue un stimulus mécanique suffisant à susciter la réponse somatique ([1]). Par ailleurs, les neurones spinaux des Vertébrés ont eux aussi révélé des propriétés mécanoréceptrices ([2]). A cause de l'intérêt fondamental qui s'attache aux processus de l'excitation mécanique, il était opportun d'en reprendre systématiquement l'étude sur les somata géants d'*Aplysia*, par dérivation intracellulaire de l'activité.

L'excitation mécanique fut pratiquée à la surface du soma par l'extrémité d'un microïnstrument en verre ($\simeq 6\,\mu^2$ de section terminale) soit directement, par rapide déformation locale réversible imprimée sur la membrane même du soma examiné, soit indirectement par tension de cette dernière, la déformation étant appliquée sur des cellules névrogliques immédiatement voisines. L'amplitude Π du déplacement imprimé à l'instrument mû par un micromanipulateur spécialement étudié, était contrôlée sur une échelle graduée en microns. Le temps d'établissement de la compression étant constant au cours de l'expérience, la rapidité d'application du stimulus, $d\Pi/dt$, était proportionnelle à l'amplitude de la compression. L'activité bioélectrique était enregistrée par une microélectrode pénétrant dans le soma approximativement à $400\,\mu$ de distance de l'instrument de compression et à l'abri des mouvements de ce dernier.

On démontre ainsi deux ordres de réponses au stimulus mécanique :

Potentiel « générateur ». — D'une part, dès l'application de la déformation une lente dépolarisation se développe et acquiert une pente mesurable avec une latence inférieure à 10 ms. Après avoir atteint un maximum, la dépolarisation décroît lentement vers le niveau initial du potentiel de membrane. Fréquemment une onde consécutive de surpolarisation transitoire se développe. L'amplitude et la pente maximales de la dépolarisation ainsi que la rapidité avec laquelle ces deux valeurs sont atteintes, croissent en fonction de Π et de $d\Pi/dt$ (*fig.* 1).

Cette lente onde de dépolarisation, signe bioélectrique immédiat des transitions initiées par le stimulus mécanique est proprement de la nature

des potentiels dits « générateurs ». Il est enregistré pur lorsque sa pente maximale ne dépasse pas 25 mV/s et que son amplitude maximale reste inférieure à 10 mV (*fig.* 1, A et B). Au-dessus, une décharge de pointes est initiée et se superpose au potentiel générateur.

Décharge de pointes. — Celle-ci atteint d'emblée une fréquence maximale croissant en fonction de la pente maximale du potentil générateur, en

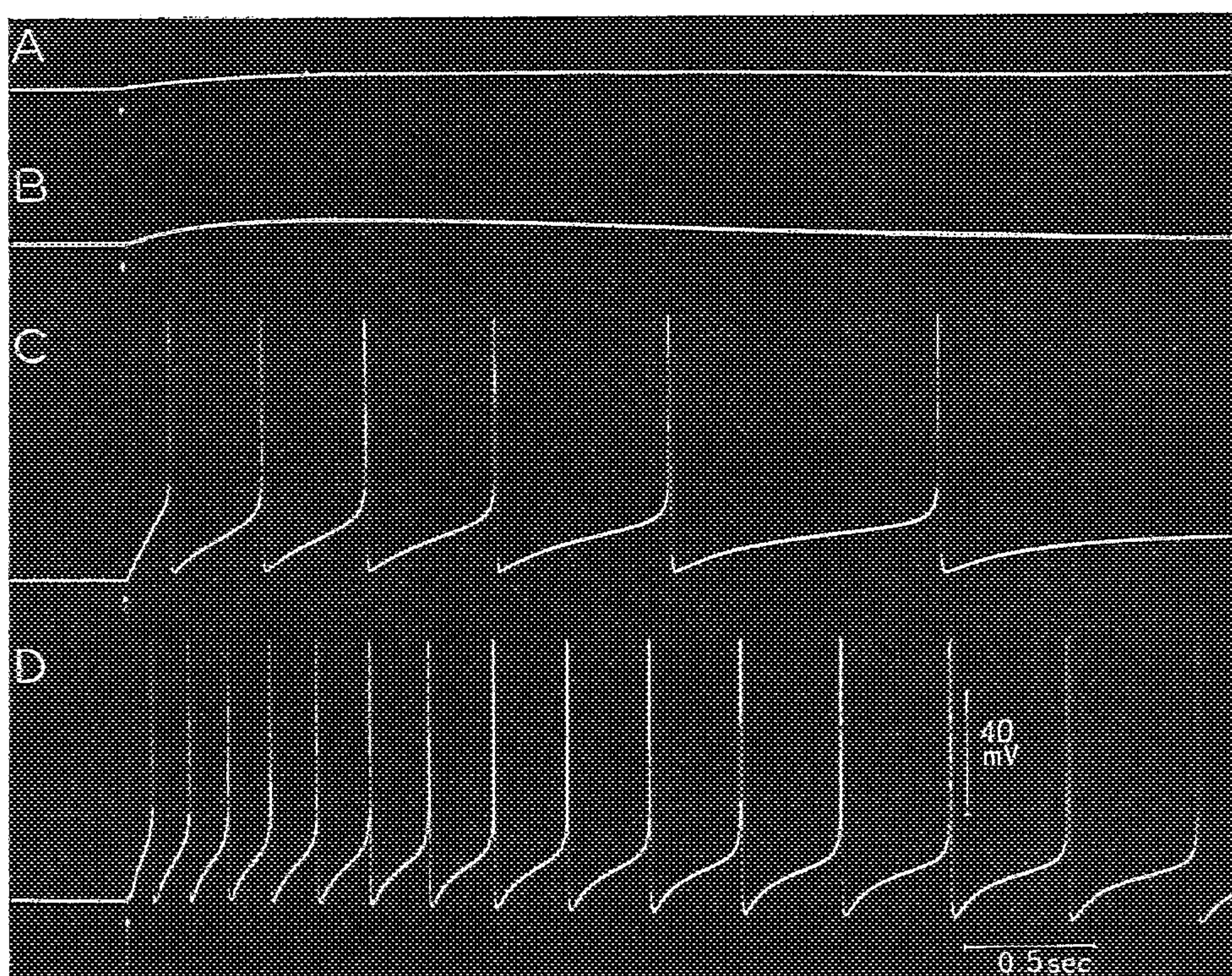


Fig. 1. — Potentiels générateurs gradués et décharges de pointes sur un soma géant d'*Aplysia* (diamètre : 700 μ) en réponse à des compressions locales imprimées sur sa membrane.

Déformations d'amplitudes croissantes, respectivement de *haut en bas* : 4, 8, 16 et 32 μ. Faisant immédiatement suite à l'application du stimulus (signal, flèches), se développe le potentiel générateur. La pente maximale, respectivement de *haut en bas* : 13, 28, 144 et 298 mV/s, croît en fonction de l'intensité du stimulus.

En A et B, le potentiel générateur reste sous-liminaire et se développe pur. En C et D, au potentiel générateur se superpose une décharge de pointes dont la fréquence croît avec la pente maximale du potentiel générateur.

conséquence en fonction de l'intensité du stimulus (*fig.* 1, C et D). Il est difficile de mettre en relation la fréquence maximale atteinte par les pointes de la décharge, avec l'amplitude maximale du potentiel générateur. En effet, l'intensité du stimulus croissant au-dessus de la valeur seuil, la première pointe de la décharge survient de plus en plus précoce, avant que l'amplitude maximale du potentiel générateur ait été atteinte (*fig.* 1, C et D).

Les pointes se réitèrent à fréquence élevée, leurs phases d'hyperpolarisation consécutive interfèrent avec le potentiel générateur et n'en permettent pas une mesure de l'amplitude maximale.

Après la phase dynamique initiale, la fréquence des pointes décroît lentement vers une valeur plus basse, à laquelle elle se maintient plus ou moins longuement. Ce déclin de la fréquence n'est pas exclusivement attribuable à un processus d'adaptation au stimulus, de la membrane somatique : l'amplitude de la déformation et la transmission spatiale des tensions s'atténuent en fonction du temps, du fait de réactions viscoélastiques du système.

L'analyse des réactions de la cellule nerveuse au stimulus mécanique retient l'intérêt à deux titres :

D'une part, les données reproduisent fondamentalement celles qui furent établies sur les récepteurs sensoriels tactiles (3) et en particulier sur le récepteur de tension des Crustacés (4), (5). Avec ce dernier, le parallélisme se poursuit par le fait que des afférences synaptiques d'inhibition atteignant le soma pendant le développement du potentiel générateur suscité par le stimulus mécanique, repolarisent ou hyperpolarisent la membrane inhibant la décharge de pointes. L'effet est fonction de la fréquence des PPSI. Ce simple soma ganglionnaire offre ainsi une préparation particulièrement favorable à l'étude des sites et mécanismes cellulaires transducteurs de l'énergie mécanique en énergie bioélectrique.

D'autre part, cette sensibilité relativement élevée de la cellule nerveuse aux actions mécaniques introduit la question de la part possible qui reviendrait à ces dernières parmi les mécanismes régulateurs des activités centrales et attire l'attention sur deux sources probables d'actions mécaniques :

a. Les variations de la pression sanguine et du tonus vasculaire au niveau des capillaires embrassant étroitement la cellule nerveuse seraient à l'origine de compressions et tensions localisées d'amplitude significative.

b. Les cellules gliales qui contactent étroitement la membrane somatique (6) sont douées de propriétés contractiles (7) facilement observables sur le ganglion d'*Aplysia.* Elles soumettraient de ce fait la membrane à de subtiles tractions déterminant des variations graduées de son potentiel, suffisantes à moduler l'activité spontanée de la cellule et sa responsivité aux afférences synaptiques.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) A. ARVANITAKI et N. CHALAZONITIS, *Arch. Sc. Physiol.*, 3, 1949, p. 547-566.

(2) J. ALANIS et B. H. C. MATTHEWS, *J. Physiol.*, 117, 1952, p 59 P.

(3) J. A. B. GRAY et M. SATO, *J. Physiol.*, 122, 1953, p. 610-636.

(4) E. EYZAGUIRRE et S. W. KUFFLER, *J. Gen. Physiol.*, 39, 1955, p. 87-119 et 121-153.

(5) S. W. KUFFLER et C. EYZAGUIRRE, *J. Gen. Physiol.*, 39, 1955, p. 155-184.

(6) N. CHALAZONITIS, *in Symposium on Nervous Inhibition*, Pergamon Press, 1961 (sous presse).

(7) J. J. CHANG et W. HILD, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 53, 1959, p. 139-144.

ENDOCRINOLOGIE. — *Autogreffe d'hypophyse et ovoimplantation chez la ratte injectée de progestérone.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Meunier** et **Gaston Mayer**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez la Ratte, l'administration de Progestérone permet l'ovoimplantation après hypophysectomie ou après autogreffe hypophysaire. Dans le premier cas, les corps jaunes et le développement mammaire ne sont pas stimulés avant la nidation, alors qu'ils le sont dans le cas des autogreffes hypophysaires.

Chez la Ratte, l'autotransplantation de l'hypophyse sous la capsule du rein provoque l'apparition d'un état hormonal voisin de celui de la lactation. Il est caractérisé d'une part, par la suspension du cycle ovarien et l'absence de sécrétion d'œstrogène, phénomènes relevant de la carence en gonadotrophines FSH et LH, d'autre part par le maintien de corps jaunes actifs et la sécrétion mammaire, phénomènes dus à la présence de prolactine (LTH) dans l'économie [*cf.* Nikitowitch-Winer et J.W. Everett ([1]) J. J. Alloiteau ([2]), J. M. Meunier et G. Mayer ([3])].

Des recherches antérieures ont montré [J. M. Meunier et G. Mayer ([3])] qu'un tel état hormonal, caractérisé par la présence d'un certain taux de progestérone et l'absence d'œstrogène, est favorable à l'interruption du développement des œufs fécondés en empêchant leur implantation à la date normale. L'injection de faibles doses d'œstrogène à des rattes dont l'hypophyse a été greffée dans le rein permet, soit la nidation normale, soit l'implantation retardée, suivant le moment de l'administration de l'œstrogène.

Nous avons voulu savoir si, chez la Ratte, après autogreffe de l'hypophyse au début de la grossesse, l'administration de progestérone pouvait elle aussi, comme l'œstrogène, permettre l'ovoimplantation normale des œufs fécondés.

Techniques. — Des rattes de souche Wistar pesant de 150 à 180 g ont été utilisées. L'hypophysectomie et la transplantation de l'hypophyse sous la capsule du rein sont réalisées le 1er ou le 4e jour de la grossesse (le 1er jour est celui de la découverte du bouchon vaginal). Les animaux sont maintenus à température constante (27°C) et reçoivent un régime standard. Ils sont injectés quotidiennement de 10 mg de progestérone par voie intramusculaire, à partir du moment de l'opération jusqu'au 12e jour de la grossesse, veille de leur sacrifice. La vitalité et la structure des greffons sont vérifiées par l'examen cytologique, et l'absence de restes pituitaires dans la selle turcique a été confirmée par l'examen microscopique de la base du crâne. Parmi toutes les rattes opérées, 30 ont été retenues qui répondent à ces critères.

Résultats. — 1. *Hypophysectomie au 1er jour, sans greffe d'hypophyse.* — Les résultats obtenus sont différents, suivant qu'il y a eu nidation ou non.

Lorsque les œufs se sont implantés dans les délais normaux, les corps jaunes ovariens sont généralement volumineux, florides, et présentent tous les signes cytologiques de l'activité sécrétoire. L'épithélium vaginal tend à prendre l'aspect gravidique polystratifié mucipare. La glande mammaire se développe, les formations lobulaires sont nombreuses, mais les acini ne secrètent pas.

Chez les rattes qui ne présentent pas d'ovoimplantation, les corps jaunes ovariens sont petits et involués, la muqueuse vaginale porte un épithélium bistratifié. La glande mammaire n'est pas développée et ne présente aucun signe d'activité sécrétoire.

2. *Hypophysectomie et greffe de l'hypophyse dans le rein.* — *a.* Lorsque les deux opérations sont effectuées au 4e jour de la grossesse, la nidation a généralement lieu vers la date normale, si l'on en juge d'après la taille des renflements utérins contenant embryons et placenta. Les corps jaunes ovariens sont volumineux et actifs. Les greffons sont bien conservés et abondamment vascularisés. La glande mammaire est développée mais ne secrète pas et l'épithélium vaginal tend à prendre le type polystratifié mucipare.

b. Les rattes subissant l'hypophysectomie et la greffe de l'hypophyse le 1er jour de la grossesse, sont divisées en deux lots, suivant qu'elles subissent ou non le même jour la ligature des trompes utérines. Il fallait en effet vérifier ce qui, dans les résultats obtenus, revient à la présence du placenta et à celle du greffon hypophysaire. La ligature tubaire empêchant les œufs de gagner l'utérus, permet d'éliminer l'action du placenta.

— Les rattes dont les cornes utérines sont stériles par ligature des trompes ou par absence de nidation, présentent de gros corps jaunes ovariens florides. L'épithélium vaginal est bistratifié, la glande mammaire est développée, mais il n'y a pas de lactogenèse.

— Les rattes qui portent une grossesse en évolution ont également au 13e jour des corps jaunes florides, une muqueuse vaginale de type intermédiaire entre celui de lactation et celui de grossesse, une glande mammaire bien développée, mais non lactante.

L'une de ces rattes a poursuivi sa grossesse jusqu'au 27e jour (l'administration de Progestérone a été arrêtée au 12e jour). Son développement mammaire était très important et ses acini commençaient à secréter, ses corps jaunes paraissaient actifs et sa muqueuse vaginale était typiquement gravidique. Le greffon hypophysaire était très développé.

Commentaires. — Le rôle du greffon hypophysaire est démontré par la comparaison des résultats obtenus chez des rattes non gravides hypophysectomisées et avec ceux observés chez les animaux qui ne présentent pas de grossesse et qui portent un greffon hypophysaire. L'involution des corps jaunes et l'absence de développement mammaire, dans le premier cas, contraste avec le maintien des corps jaunes florides, et la présence de lobules

et d'acini mammaires, dans le deuxième cas. Ces résultats sont dûs à la sécrétion par le greffon de prolactine, qui chez la Ratte, est l'hormone lutéotrophique (LTH) [*cf.* L. Desclin (4); J. W. Everett (5); J. J. Alloiteau (2); J. M. Meunier et G. Mayer (3)], et qui semble être nécessaire pour que l'action des hormones ovariennes puisse s'exercer sur la croissance de la glande mammaire. L'absence de sécrétion mammaire est vraisemblablement due à l'administration de fortes doses de progestérone [*cf.* G. Mayer et R. Canivenc (6)]. Celle-ci n'empêche pas le maintien des corps jaunes. Le rôle du placenta est mis en évidence par la comparaison des résultats obtenus chez les rattes gravides et celles qui ne le sont pas. C'est à lui qu'il faut attribuer les modifications de la muqueuse vaginale par rapport à celle des animaux portant des greffons, mais non gravides, ainsi que la présence d'une glande mammaire développée et de corps jaunes florides chez des rattes gravides hypophysectomisées, ne portant pas de greffon. Ce dernier résultat permet d'envisager la possibilité d'une stimulation, grâce au développement du placenta, de corps jaunes latents que l'hypophysectomie a privés d'activité fonctionnelle.

Nombre d'animaux.	Date de l'hypophysectomie (jour de la grossesse).	Date de l'autogreffe de l'hypophyse.	Durée du traitement par la progestérone (10 mg/jour).	Date du sacrifice.	Nombre d'animaux présentant des nidations.	Nombre total d'insertions.
12.....	1er jour	1er jour	1er au 12e jour	13e jour	9	51
4.....	4e »	4e »	4e au 12e »	13e »	3	32
5.....	1er »	1er »	1er au 12e »	13e »	0	0
	Ligature tubaire bilatérale					
9.....	1er jour	0 greffe	1er au 12e »	13e »	6	37

D'autres problèmes exigent de nouvelles recherches, en particulier ceux qui concernent l'action du placenta sur la corticosurrénale et la thyroïde involuées après autogreffe hypophysaire, et l'éventuelle action du placenta sur le greffon pituitaire.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) M. Nikitowitch-Winer et J. W. Everett, *Endocrinology*, 62, 1958, p. 522.
(2) J. J. Alloiteau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1047.
(3) J. M. Meunier et G. Mayer, *Bull. Soc. Roy. Belge de Gynec. et Obst.*, 30, 1960, p. 529.
(4) L. Desclin, *Ann. Endocrinol.*, 11, 1950, p. 656.
(5) J. W. Everett in A. Gorbman, *Comparative Endocrinology*, J. Wiley and Sons, New York, 1959, p. 174-186.
(6) R. Canivenc et G. Mayer, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1692.

(*Laboratoire d'Anatomie générale et d'Histologie, Faculté de Médecine de Bordeaux* et *Department of Anatomy, University of Birmingham.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Recherches sur le contrôle endocrinien de la teneur du foie en cholestérol chez le fœtus de Rat.* Note de M. **Luc-Olivier Picon**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez les fœtus de Rat, l'hypophysectomie par décapitation augmente la teneur en cholestérol du foie de façon significative. Encore plus marquée lorsque la femelle gestante est surrénalectomisée, cette augmentation du cholestérol hépatique fœtal peut être réduite par l'injection de cortisone et supprimée par l'injection d'ACTH.

On possède encore peu de renseignements sur le rôle des glandes endocrines dans le métabolisme lipidique du fœtus. Chez le Lapin, la teneur du corps en lipides qui augmente à la fin de la vie fœtale (1) est influencée par la sécrétion thyroïdienne (2) et il en est probablement de même des lipides sanguins (3).

Les résultats présentés dans cette Note sont relatifs à la teneur du foie en cholestérol chez des fœtus de Rat témoins, thyroïdectomisés, ou décapités, certains de ces derniers ayant en outre été soumis à des injections de diverses hormones.

Matériel et techniques. — La décapitation des fœtus a été effectuée au stade de 18 jours et demi ou de 19 jours et demi *post coïtum* (*p. c.*) sur des rattes normales ou ayant subi au préalable à 16 jours et demi *p. c.* une surrénalectomie bilatérale.

La décapitation fœtale a été faite selon la technique de Jost (4) et dans le même temps opératoire certains fœtus décapités ont été injectés sous la peau du dos, soit de thyroxine en suspension aqueuse (0,1 mg par fœtus), soit d'acétate de cortisone en suspension microcristalline (1,25 mg par fœtus), soit enfin de corticostimuline en suspension huileuse.

Deux préparations de corticostimuline ont été utilisées, l'une d'ACTH Organon à la dose de 2 mg par fœtus, l'autre d'α_5-ACTH, préparation hautement purifiée que nous devons à l'obligeance du Professeur Li, à la dose de 1 mg par fœtus.

Les thyroïdectomies fœtales ont été pratiquées à 19 jours et demi *p. c.* selon une technique déjà décrite chez le fœtus de Lapin (2), (5).

Les femelles ont été sacrifiées à 21 jours et demi *p. c.* et les fœtus prélevés par césarienne.

La teneur en cholestérol du foie a été déterminée par la méthode de Delsal (6).

Résultats. — *Fœtus opérés à 18 jours et demi, mère normale* (tableau I). — Les fœtus décapités, non injectés, ont une teneur en cholestérol hépatique supérieure à celle des témoins; la différence entre ces deux groupes d'animaux est significative (coefficient p de Fisher inférieur à 0,01).

Les décapités injectés de cortisone ont une teneur en cholestérol hépatique intermédiaire entre celle des décapités non injectés et celle des témoins.

Les décapités injectés de thyroxine diffèrent très peu et de façon non significative des décapités simples.

TABLEAU I.

Teneur du foie en cholestérol en milligrammes par gramme de foie frais.
Fœtus opérés à 18 jours et demi, prélevés à 21 jours et demi.

Animal considéré.	État de la mère.	Nombre de cas.	Cholestérol (moyennes et entre parenthèses extrêmes).	Déviation standard.
Mère	Normale	11	2,13 (1,73-2,85)	0,34
	Surrénalectomisée	21	2,74 (1,77-3,50)	0,48
Fœtus témoins	Normale	23	1,55 (1,02-2,04)	0,23
	Surrénalectomisée	37	1,71 (1,19-2,18)	0,24
Fœtus décapités	Normale	16	2,24 (1,78-3,01)	0,37
	Surrénalectomisée	9	2,76 (2,40-3,16)	0,26
Fœtus décapités + acétate de cortisone	Normale	6	1,89 (1,47-2,27)	0,29
	Surrénalectomisée	7	2,22 (1,83-2,48)	0,26
Fœtus décapités + thyroxine.	Normale	12	2,08 (1,94-2,27)	0,11
Fœtus décapités + ACTH Organon	Surrénalectomisée	10	1,73 (1,33-2,24)	0,11
Fœtus décapités+5-ACTH Li.	Surrénalectomisée	2	1,70 (1,69-1,70)	-

2° *Fœtus opérés à 19 jours et demi, mère normale* (tableau II). — Les fœtus décapités et non injectés ont une teneur en cholestérol hépatique supérieure à celle des témoins. La différence entre les deux groupes bien qu'un peu moins forte qu'au stade précédent est encore significative (p inférieur à 0,01).

Par contre, la thyroïdectomie du fœtus est sans effet sur son cholestérol hépatique.

TABLEAU II.

Teneur du foie en cholestérol en milligrammes par gramme de foie frais.
Fœtus opérés à 19 jours et demi *p. c.* et prélevés à 21 jours et demi.
Mères non surrénalectomisées.

	Nombre de cas.	Moyennes et entre parenthèses extrêmes.	Déviation standard.
Témoins	28	1,52 (1,10-1,74)	0,17
Décapités	17	1,93 (1,54-2,34)	0,29
Thyroïdectomisés	5	1,55 (1,28-1,80)	0,21

3° *Fœtus opérés à 18 jours et demi, mères surrénalectomisées* (tableau I). — L'augmentation de la teneur en cholestérol du foie des fœtus décapités et non injectés par rapport aux témoins est particulièrement marquée.

Les fœtus décapités injectés de cortisone ont une teneur en cholestérol hépatique intermédiaire entre celle des fœtus témoins et celle des fœtus décapités non injectés.

Enfin, les fœtus décapités injectés de corticostimuline ont une teneur en cholestérol hépatique presque identique à celle des témoins.

Quant aux femelles gestantes elles-mêmes, la surrénalectomie augmente la teneur de leur foie en cholestérol de façon significative.

Discussion. — Bien que le rôle de la thyroïde dans le métabolisme du cholestérol soit établi de longue date ([7]) et qu'on ait montré plus récemment que le catabolisme de ce corps est fortement diminué chez le Rat hypothyroïdien ([8]), il ne semble pas que le défaut d'hormones thyroïdiennes soit la cause de l'augmentation du taux de cholestérol hépatique observée chez le fœtus de Rat décapité : d'une part la thyroïdectomie du fœtus ne produit pas cette augmentation, d'autre part la thyroxine ne prévient pas les effets de la décapitation sur le cholestérol hépatique.

Au contraire, divers faits suggèrent un rôle important des hormones surrénaliennes dans la teneur du foie fœtal en cholestérol.

1° L'acétate de cortisone abaisse le taux du cholestérol hépatique chez les fœtus décapités, bien qu'il ne le ramène pas complètement à la normale.

2° La surrénalectomie maternelle augmente la différence de teneur en cholestérol hépatique entre fœtus témoins et décapités. Il semble que, chez les femelles normales, les hormones surrénaliennes de la mère puissent agir sur les fœtus. Ce fait est à rapprocher des résultats analogues obtenus sur le glycogène hépatique du fœtus de rat ([9]).

3° Une préparation d'hormone corticotrope très pure a donné des résultats analogues à ceux de la préparation plus courante utilisée d'abord.

4° Chez les fœtus décapités injectés d'ACTH la teneur du foie en cholestérol est d'autant plus faible que les surrénales sont plus volumineuses : pour trois fœtus dont les deux surrénales pesaient de 2 à 2,5 mg la valeur moyenne du cholestérol hépatique était de 2,08 mg par gramme de foie frais.

Cette valeur tombait à 1,69 mg/g pour trois autres fœtus dont les deux surrénales pesaient de 2,5 à 3 mg et enfin à 1,56 mg/g pour six fœtus dont les surrénales pesaient plus de 3 mg.

(1) Observation personnelle non publiée.
(2) A. Jost et L. Picon, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1281.
(3) A. Jost, *Harvey Lectures*, 55, 1961, p. 201-226.
(4) A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 273-275.
(5) A. Jost et R. Jacquot, *Ann. Endocrinologie*, 16, 1955, p. 849-872.
(6) J.-L. Delsal, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 26, 1944, p. 99-105 et 239-246.
(7) R. P. Cook, *Cholesterol, chemistry, biochemistry and pathology*, Academic press, New-York, 1958, 542 pages.
(8) R. H. Rosenman, M. Friedman et S. O. Byers, *Science*, 114, 1951, p. 210.
(9) R. Jacquot, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 857-866.

(Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences, Paris.)

HÉMATOLOGIE. — *Étude expérimentale* in vitro *de l'action des venins sur la morphologie des hématies.* Note (*) de M. **Lucien Balozet**, transmise par M. Edmond Sergent.

Lorsque les hématies des Mammifères se trouvent en présence de solution de venin de serpent, elles perdent leur forme de disque à surfaces biconcaves pour devenir sphériques. Cette modification s'observe *in vivo*, mais encore mieux *in vitro*.

Ce phénomène a été constaté autrefois par S. W. Mitchell et E. T. Reichert (1883) ([1]), par M. Kaufman (1889) ([2]). Ces hématies, devenues sphériques, ne s'agglomèrent plus en piles régulières, en rouleaux. Il en résulte une diminution très considérable de la vitesse de sédimentation (B. Houssay et coll., 1918) ([3]). Ces deux actions, dépendantes l'une de l'autre, ont fait l'objet de travaux de Rossignoli (1927) ([4]), Tomoyama (1935), Fåhraeus, Fåhraeus et Bergenhem (1938) ([5]) et tout récemment de S. Gitter, S. Kochwa et coll. (1959-1960) ([6]).

L'action des venins sur les hématies n'est pas directe; elle ne s'exerce pas sur les hématies lavées mises en suspension dans l'eau salée physiologique additionnée de 2 % de polyvinylpyrrolidone (dans l'eau salée physiologique simple, les hématies sont plus ou moins sphériques et se sédimentent mal). Elle ne lèse pas la structure des hématies qui, après avoir été soumises à l'action du venin, peuvent, après lavages dans l'eau salée physiologique, reprendre leur forme discoïde et se sédimenter quand on les remet en suspension dans du plasma ou la solution salée avec le polyvinylpyrrolidone (Subtosan).

La présence d'une certaine quantité de plasma est nécessaire. La technique suivante permet l'observation du phénomène et sa mesure : les solutions de venin sous un volume de 0,2 ml sont mélangées à 0,2 ml de plasma ou de sérum de récolte récente et conservé au réfrigérateur (le sérum inactivé à 56° ou chauffé à 37° pendant 24 h provoque la sphérocytose et le ralentissement de la vitesse de sédimentation). Après 45 mn à l'étuve à 37°, on ajoute à chaque tube 2 ml d'une suspension d'hématies lavées dans la solution salée physiologique additionnée de polyvinylpyrrolidone (1 partie d'hématies et 2 parties de solution salée). Les hématies d'équidés (Cheval ou Ane) sont employées de préférence en raison de leur très grande aptitude à se sédimenter. L'observation de la sédimentation se fait dans les tubes de Westergren.

Dans ces conditions, par exemple, la hauteur de chute, exprimée d'après l'indice de Katz, Sauvan et Simonpietri (demi-somme du nombre lu après la première heure plus la moitié du nombre lu après la deuxième heure) est de 100 mm pour les tubes témoins mais n'est que de 4, 8 et 29 mm en présence de quantités respectives de 0,00062, 0,00031 et 0,00016 mg de

venin de *Cerastes cerastes*. Le venin de *Vipera lebetina mauritanica* est un peu moins actif et les hauteurs de chute sont 5, 19 et 32 mm pour les quantités respectives de venin : 0,00125, 0,00062 et 0,00031 mg.

Tous les venins d'Ophidiens qui ont été expérimentés ont le même effet : *Bitis arietans*, *B. gabonica*, *Vipera aspis*, *Naja haje*, *Naja tripudians*, *Crotalus atrox*. Les venins de Scorpions sont sans action à l'exception du venin de *Scorpio maurus* (sédimentation réduite de moitié avec 0,0025 mg). Les venins des scorpions suivants ont été éprouvés : *Androctonus australis*, *A. æneas*, *A. amoreuxi*, *Buthus occitanus*, *Buthacus arenicola*, *Leiurus quinquestriatus*, *Tityus serrulatus*, *Centruroides limpidus tecomanus*, *Centruroides* sp. Le venin des glandes parotoïdes de *Bufo mauritanicus*, le venin de l'araignée *Lycosa* sp., le venin du myriapode *Scutiger* sp., sont aussi sans action. En revanche, le produit de la macération d'une glande venimeuse d'abeille réduit la vitesse de sédimentation à 1,5, 7,5 et 25 mm (au lieu de 100) pour les dilutions de 1/20, 1/40 et 1/80.

Les sérums spécifiques neutralisent, pour les venins correspondants, l'action sur la sphérocytose et la sédimentation. Les activités paraspécifiques des sérums s'exercent, pour la sédimentation, dans les mêmes conditions que la neutralisation des autres propriétés. Les épreuves de sédimentation pourraient donc être utilisées pour le titrage *in vitro* des sérums antivenimeux thérapeutiques.

La sphérocytose des hématies provoquée par les venins a le caractère d'une action enzymatique qui s'exerce sur le plasma ou le sérum; elle est influencée par la température et le temps de contact. La température optimale paraît être autour de 37°, et le temps de 45 mn à 1 h; au-delà de cette durée, l'influence de la température sur le plasma, indépendamment du venin, trouble l'exactitude des observations. Le maximum de l'intensité de la réaction se montre pour une quantité optimale de venin. Fåhraeus et Bergenhem avaient écrit que l'action sur la sédimentation était due à la lysocythine produite par l'action de la lécithinase du venin de cobra sur les phosphatides du sérum. Cette opinion a été mise en doute par S. Gitter et ses collaborateurs.

Il semble bien que ce soit l'action de la lécithinase des venins qui soit responsable. En effet, on reproduit la sphérocytose et le ralentissement de la vitesse de chute en faisant agir le venin sur une solution d'ovovitellus fraîche à 1,5 % dans l'eau salée physiologique. On remarque aussi que les venins provoquant la sphérocytose sont tous des venins hémolytiques. Enfin, le chauffage des solutions de venin (de céraste et de lébétine) à l'ébullition pendant 1 h ne diminue que faiblement, de 1/4 environ, l'aptitude à provoquer la sphérocytose; les propriétés hémolytiques sont diminuées sensiblement dans la même proportion.

Mais si la sphérocytose est due à l'action de la lécithinase, il semblerait que le facteur de sphérocytose soit différent du facteur hémolytique.

On peut remarquer, en effet, que les doses de venin qui provoquent la sphérocytose sont considérablement inférieures aux doses hémolytiques (de 50 à 100 fois), et que le maximum du ralentissement de la sédimentation s'observe sans qu'il y ait d'hémolyse. De plus, on peut empêcher l'action hémolytique de la lysolécithine par le cholestérol, comme l'ont montré Kyes et Sachs, Delezenne et Ledebt. Or, le plasma ou la solution d'ovovitellus, soumis à l'action du venin de céraste ou de lébétine en présence de cholestérol, perdent leurs propriétés hémolytiques mais gardent intactes leur action sur la sphérocytose et la sédimentation des hématies. Celle-ci pourrait être due à une substance, libérée par la lécithinase, différente de la substance hémolytique.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) S. W. Mitchell et E. T. Reichert, *Med. News*, 42, 1883, p. 469-472.
(2) M. Kaufman, *Le venin de vipères*, Masson, Paris, 1889.
(3) B. Houssay et A. Sordelli, *C. R. Soc. Biol.*, 81, 1918, p. 12-14.
(4) J. J. Rossignoli, *C. R. Soc. Biol.*, 97, 1927, p. 414.
(5) B. Bergenhem, *Acta path. microbiol. scandin.*, Suppt 39-2, Upsala, 1938.
(6) S. Gitter, S. Kochwa et coll., *Arch. int. Pharmacodynamie et Thérapie*, 118, 1959, p. 350; *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, 9, 1960, p. 374-380; *Ibid.*, p. 391-399.

(*Institut Pasteur d'Algérie.*)

BIOLOGIE. — *Influence de l'exercice forcé sur les mitoses de l'épithélium cornéen, chez le Rat.* Note (*) de MM. **Affonso L. Ferreira**, **Renato Pinto Gonçalves** et **Lucien Lison**, présentée par M. Robert Courrier.

L'exercice à rythme modéré dans un tambour rotatif, produit, en un temps très court (5-30 mn), une réduction considérable du nombre de mitoses dans la cornée, chez le Rat. Cette diminution s'accentue pendant le repos (15 ou 30 mn) suivant l'exercice.

Nous avons soumis des rats à un exercice forcé, dans un tambour rotatif de 28 cm de diamètre, exécutant cinq révolutions par minute, pendant des périodes de 5, 10, 15, 30 et 45 mn et, après les avoir sacrifiés, soit immédiatement, soit après des intervalles de repos de 15 ou de 30 mn, nous avons déterminé le nombre de mitoses présentes dans l'épithélium cornéen.

36 animaux adultes, de l'un et l'autre sexe, de poids moyen de 204 g (extrêmes 271-143 g) ont été utilisés dans nos expériences. Chacun des 15 groupes expérimentaux a été constitué de deux animaux; les six restants ont servi de contrôle. Les animaux ont été sacrifiés par trauma cranien, afin d'éviter l'action dépressive de l'anesthésie sur les mitoses. Les comptages de mitoses ont été effectués par la technique indiquée dans une Note antérieure (1).

Le tableau ci-dessous indique, pour chaque groupe expérimental (composé de deux animaux) la moyenne du nombre des mitoses comptées dans 100 champs de microscope, constitués chacun par un carré de 125 μ de côté.

Résultats expérimentaux.

Temps de repos (mn).	Temps d'exercice (mn). 0.	5.	10.	15.	30.	45.	Moyennes lignes.
0	333	242	305	113	64	26	181
15	296	162	160	69	72	6	133
30	291	79	58	25	31	36	87
Moyennes colonnes...	305	161	184	69	55	23	

Analyse de variance.

Source de variation.	Somme des carrés.	Degrés, de liberté.	Carré moyen.	F.
A. Entre groupes expérimentaux	434 812	17	25 577	6,5
Entre lignes	334 893	5	66 979	15,3
Entre colonnes	52 372	2	26 186	6,0
Interactions L × C...	47 547	10	4 755	1,2
B. Erreur expérimentale	78 855	18	4 381	-
C. Total	513 667	35	-	-

Dans l'analyse de variance des résultats, on a séparé les variations entre « colonnes », qui montrent les effets du temps d'exercice, et les variations entre « lignes », qui montrent les effets du temps de repos après l'exercice.

Dans les conditions adoptées, l'exercice provoque une réduction rapide et profonde du nombre de mitoses dans la cornée. Ceci est aisément visible aussi bien par la comparaison des moyennes individuelles que par l'examen des « moyennes colonnes ». Statistiquement, l'effet est hautement significatif ($F = 15,3$; $P < 0,01$). Par l'examen des « moyennes lignes », on peut voir que la chute du nombre de mitoses s'accentue pendant le repos qui suit l'exercice; l'effet est hautement significatif ($F = 6,0$; $P < 0,01$). Les interactions ne sont pas significatives.

Bullough ([2]), Ghadially et Green ([3]) ont décrit une diminution du nombre des mitoses dans l'épiderme chez des animaux soumis à 6-12 h d'exercice forcé dans un tambour rotatif. Nos expériences, faites dans des conditions très différentes, montrent qu'un stimulus de courte durée provoque une réponse presque immédiate. Le facteur déterminant ne peut être l'épuisement ni même la fatigue : 5 mn de traitement, correspondant seulement à un parcours linéaire de 21 m, soit donc un exercice léger, suffisent à causer une réduction accentuée du nombre des mitoses. Cependant, les conditions anormales de l'exercice dans le tambour rotatif doivent causer une violente perturbation psychologique, et l'action sur les mitoses pourrait donc être attribuée au « stress » plutôt qu'à l'exercice lui-même. Des expériences sont actuellement en cours pour l'étude de cette hypothèse.

D'après les données du tableau, le nombre des mitoses présentes 15-20 mn après le début de l'expérience (y compris le temps de repos éventuel) tombe à peu près à la moitié de la normale, et après 30-35 mn, à peu près au quart. Si l'on admet pour durée de la mitose celle établie par Friedenwald ([4]) pour la cornée normale du rat, un simple arrêt des entrées en mitose ne peut expliquer une si rapide diminution des mitoses visibles. Comme aucune image de mitoclasie n'est visible, on est forcé d'admettre une accélération de la mitose.

(*) Séance du 5 juin 1961.

([1]) A. L. Ferreira, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1959.
([2]) W. S. Bullough, *Proc. Roy. Soc. London.*, 135, 1947, p. 233.
([3]) F. N. Ghadially, H. N. Green, *Brit. J. of Exp. Path.*, 1957, p. 100.
([4]) J. S. Friedenwald, *Bull. John Hopkins Hosp.*, 73, 1943, p. 143.

(Faculté de Médecine de Ribeirão Prêto, São-Paulo.)

BIOLOGIE. — *Sur les échanges entre fourmillières de deux espèces différentes mis en évidence par les radioisotopes.* Note (*) de MM. **Rémy Chauvin**, **Guy Courtois** et **Jacques Lecomte**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons administré 50 mC d'or radioactif à une fourmillière de *Formica polyctena* établie dans un bois de 10 ha près d'Épernon (Eure-et-Loir) au milieu d'une dizaine de nids de *Formica rufa*. L'or, mélangé à un sirop de sucre concentré, a été versé sur la fourmillière de *polyctena* le soir du 16 mai (20 h 30 m). Dès le lendemain matin (9 h), 17 mai, les fourmis prélevées sur les huit pistes que nous avions eu soin de baliser au préalable, se sont montrées radioactives à des distances de prélèvement variant de 10 à 40 m du nid. Le soir du 17 mai, et surtout dans la journée du 18, nous avons noté l'existence d'une radioactivité incontestable, nettement différente du bruit de fond mesuré au même moment *dans trois fourmillières de rufa* éloignées de 30 à 60 m de celle de *polyctena* (mesures effectuées à l'aide d'un détecteur portatif à scintillation (Scintillac). Nous avons noté d'ailleurs que les pistes de *polyctena* aboutissent à des pins (*Pinus sylvestris*) situés à peine à 10 m des nids de *rufa*; il est donc probable que les territoires de chasse doivent se recouvrir au moins partiellement. D'autre part, la transmission de la radioactivité a donné lieu aux conclusions suivantes :

1° Les brindilles du nid des *rufa*, pas plus que les feuilles mortes ramassées sur les pistes de *polyctena*, ne sont nettement radioactives. Les feuilles donnent parfois un petit nombre de chocs surnuméraires et l'on y décèle alors quelques fourmis qui s'y trouvent mélangées et qu'il est difficile d'exclure complètement.

2° Le « Scintillac » est seul à mettre l'activité en évidence sur les nids de *rufa*. Des comptages, effectués avec un ensemble de comptage Edith et une sonde DCS 1, sous château de plomb, ne montrent qu'une activité médiocre ou nulle, même le 18, et même en prélevant à chaque fois dans chaque nid une quantité de fourmis correspondant à un volume de 50 ml. Les *rufa* qui contiennent de l'isotope doivent donc se trouver en petit nombre sur chaque fourmillière et seule une mesure globale peut les déceler.

3° Il nous est apparu comme peu probable que la contamination des *rufa* puisse se faire, par conséquent, en traversant seulement les pistes de *polyctena*. Mais nous avons voulu nous en assurer en mesurant séparément l'activité des pattes, de la tête, du thorax et de l'abdomen. Nous avons donc opéré sur une fourmi isolée qui donnait le nombre stupéfiant de 200 000 chocs par seconde (c/s) si bien qu'il nous a été possible de la retrouver avec la seule aide du Scintillac, dans l'herbe où elle s'était échappée. Or, toute l'activité de cette *polyctena* était concentrée dans l'abdomen; ni les pattes, ni la tête, ni le thorax ne fournirent un nombre

de chocs significativement différent du bruit de fond. D'autre part, une quinzaine de *polyctena* actives à raison de 725 c/s ont été soumises aux mêmes mesures : nous avons sectionné leurs pattes à l'aide de ciseaux d'ophtalmologiste, en prenant soin de ne pas léser l'abdomen. Les pattes sont complètement inactives.

4° On pourrait penser que les deux espèces fréquentent sur les mêmes pins les mêmes pucerons pour en prélever le miellat, et se contaminent de cette façon; mais nous n'avons pu, jusqu'ici, mettre en évidence des pistes de *rufa* se dirigeant vers les pins que fréquente *polyctena*; d'autre part, la tête séparée de *polyctena* est inactive ou à peu près inactive; nous pensons donc devoir rejeter l'hypothèse d'une régurgitation des matières radioactives auprès des pucerons; régurgitation qui serait ensuite absorbée par les ouvrières de *rufa*.

5° Restent deux autres hypothèses que nous considérons comme très peu probables, sans pouvoir les exclure *a priori*; *rufa* utiliserait les excréments de *polyctena* et les entraînerait dans son nid; ou bien *rufa* attaquerait *polyctena* et dévorerait son abdomen chargé de matériaux radioactifs. Mais Lange (1) (1959) est d'avis que c'est plutôt *polyctena* qui tend à attaquer *rufa*.

Mais le fait que les pistes de *polyctena* soient inactives aussi bien que leurs pattes, nous incline à avancer une autre hypothèse : *celle d'un contact buccal avec échange de nourriture* entre *polyctena* et *rufa*, bien qu'elles soient d'espèces différentes. Des contacts de tous ordres sont fréquents entre fourmillières, ou parties de fourmillières, de la même espèce, par exemple entre les colonies polycaliques dont l'ensemble des nids peut couvrir 10 ha. D'autre part, d'après Gösswald (2), les colonies de *polyctena* sont peu farouches et l'on peut en mélanger de diverses provenances sans trop de dégâts. Sans doute ces deux caractères : polycalisme et caractère « ouvert » (au sens de Le Masne) de la colonie, expliquent-ils les rapports entre les deux espèces démontrés par les isotopes, bien que nous ne soyions pas encore fixés sur la nature exacte de ces rapports. La rapidité avec laquelle ils s'établissent (24 h environ) nous paraît un argument de plus en faveur d'une transmission buccale. Rappelons enfin que Göswald et Kloft (3) ont mis en évidence, *au laboratoire*, des échanges de nourriture entre les *Formica* de différentes espèces et notamment entre *polyctena* et *rufa*.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) R. Lange, *Z. angew. Entom.*, 45, 1959, p. 188-197.

(2) K. Gösswald, *Z. angew. Entom.*, 34, 1952, p. 1-44.

(3) K. Gösswald et W. Kloft, *Entomophaga*, 5, 1960, p. 33-43.

(*Laboratoire d'Éthologie expérimentale, École pratique des Hautes Études, Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise* et *Section d'Application de Radioéléments, Centre d'Études nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise.*)

BIOSPÉOLOGIE. — *Le développement et la croissance des Copépodes Harpacticides cavernicoles (Crustacés).* Note (*) de M. **Raymond Rouch**, transmise par M. Albert Vandel.

Les genres cavernicoles *Antrocamptus* et *Nitocrella* ont un nombre d'œufs (4 à 8), réduit par rapport à celui observé chez les différents genres d'Harpacticides épigés (15 à 25 œufs par sac ovigère). L'étude du développement de cinq espèces différentes d'Harpacticides élevées à la même température, a permis de mettre en évidence un allongement de la durée des phases larvaires des espèces troglobies par rapport à celle des espèces troglophiles ou épigées.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du développement des Copépodes. Ceux de M. Maupas [1], P. A. Chappuis [2], [3], E. W. Borutzky [4] nous renseignent sur la plupart des genres épigés d'Harpacticides d'eau douce qu'on trouve en Europe : *Phyllognathopus, Canthocamptus, Bryocamptus, Moraria, Epactophanes, Maraenobiotus, Parastenocaris.*

Par contre, le cycle de développement des Harpacticides cavernicoles n'avait fait l'objet d'aucune étude jusqu'à ce jour.

Des élevages poursuivis depuis deux ans dans la grotte du Laboratoire souterrain de Moulis m'ont permis de rassembler quelques données sur la longueur du cycle de développement de trois espèces d'Harpacticides troglobies : *Nitocrella subterranea, Antrocamptus catherinæ* et *Elaphoidella Coiffaiti.*

Conditions d'élevages. — La très forte hygrométrie de l'air ambiant qui empêche toute évaporation rapide, la température constante de l'eau (11°), sont les principales caractéristiques de la grotte de Moulis qui a servi de cadre à mes élevages. Ceux-ci sont réalisés dans de petites coupelles « verres de montre ». Malgré leur faible taille, les adultes (0,4 à 0,9 mm) et les jeunes (un nauplius de *Nitocrella subterranea* mesure 0,07 mm) sont ainsi facilement repérables à la loupe binoculaire.

La majorité des Harpacticides d'eau douce sont des formes benthiques, au thigmotropisme positif très net; les cavernicoles ne font pas exception à cette règle. C'est pourquoi j'ai choisi un substrat aussi naturel que possible, formé de grains de calcite.

L'argile de grotte constituait le seul élément nutritif lors de mes premiers élevages.

Nitocrella subterranea et *Antrocamptus Coiffaiti* ont vécu et se sont reproduits parfaitement dans ce milieu qui offre l'intérêt d'être très stable, et qui peut durer cinq à six mois sans que le moindre apport soit nécessaire. *Elaphoidella Coiffaiti* survit également dans l'argile (des adultes, capturés le 5 avril 1960, sont toujours vivants). Toutefois les animaux s'engluent progressivement dans ce milieu, et il est préférable d'offrir à cette espèce

des déchets divers provenant du jour où on les capture. Dans ces conditions le milieu s'épuise beaucoup plus rapidement. Il devient alors nécessaire d'apporter régulièrement des débris organiques aux *Elaphoidella Coiffaiti* en élevage.

Nombre des œufs. — Le sac ovigère porté par les femelles d'*Antrocamptus catherinæ* contient généralement quatre à six œufs, exceptionnellement, huit œufs. Il en est de même pour les *Nitocrella subterranea*, où le nombre des œufs n'est jamais supérieur à huit.

Ces chiffres sont nettement inférieurs à ceux observés chez la plupart des Harpacticides classiques des eaux douces européennes. Les *Canthocamptus*, les *Atteyella* et les *Bryocamptus* ont un sac ovigère qui contient en moyenne 15 à 25 œufs. Il convient de rappeler toutefois que chez le genre *Arcticocamptus* composé d'espèces sténothermes d'eau froide, qui vivent à haute altitude, les femelles ovigères ne portent que deux œufs dans leur sac ovigère.

Durées de développement post-embryonnaire. — Une femelle ovigère de *Nitocrella subterranea* capturée le 8 avril 1960 donne des jeunes le 22 avril 1960. Ceux-ci sont adultes le 21 juillet 1960. Le 10 août, deux femelles dont le développement a duré trois mois sont ovigères, mais je n'ai pu obtenir de seconde génération.

— Le développement complet d'*Antrocamptus catherinæ* est de l'ordre de trois mois et demi. Les adultes ne tardent pas à s'accoupler, mais les femelles ne deviennent ovigères qu'un mois et demi après qu'on ait observé les premiers adultes dans les élevages.

Ces femelles ovigères ont donné une seconde génération (fait assez rare dans les élevages de cavernicoles) dont la durée de développement a été également de trois mois et demi.

Antrocamptus catherinæ est une espèce très rare, dont on ne connaissait que la femelle. Les élevages réalisés dans la grotte de Moulis m'ont permis d'obtenir le mâle qui fera l'objet d'une description ultérieure.

— Les mâles et les femelles d'*Elaphoidella Coiffaiti* s'adaptent bien aux conditions d'élevage qui leur sont offertes. Les accouplements sont nombreux, mais les femelles ne pondent pas et je n'ai pu obtenir jusqu'ici qu'un résultat partiel.

Le 5 avril 1960, une femelle est isolée, car il semble qu'elle soit ovigère : une série de dix observations du 22 avril au 19 juillet ne me permettent pas de retrouver de jeunes. Le 5 août, j'aperçois trois copépodites qui meurent, le 17 août, au 3e stade copépodite.

On peut donc envisager une durée de développement de l'ordre de cinq mois pour cette espèce.

Comparaisons avec un Harpacticide troglophile et un Harpacticide épigé. — A titre de comparaison, j'ai élevé dans des conditions de température

identiques à celles qui sont réalisées dans la grotte de Moulis, un Harpacticide ubiquiste : *Moraria varica* et un Harpacticide épigé *Canthocamptus staphylinus*.

Un couple *in copula* de *Moraria varica* isolé dans un élevage le 15 juin 1960 donne une série d'adultes qui s'accouplent dès le 15 août 1960.

Le *Canthocamptus staphylinus* à 12° met un mois pour parcourir les différents stades qui l'amènent du premier stade nauplien à l'état d'adulte.

Conclusion. — Il est intéressant de rapporter ici l'influence que peut avoir la température sur la durée de développement d'un Harpacticide.

P. A. Chappuis (²) donne le résultat suivant pour le *Phyllognathopus viguieri :* à 18°C le développement post-embryonnaire s'effectue en 15 jours. A 24°C, en 8 jours.

Mes élevages de *Canthocamptus staphylinus* donnent les valeurs suivantes : à 12°C la durée des phases larvaires est d'un mois; à 20°C, celle-ci est de 19 jours seulement.

C'est pourquoi, il m'a paru nécessaire de réaliser des élevages dans des conditions de température égales, afin d'avoir des termes de comparaison significatifs, qui peuvent se résumer ainsi :

— la durée des phases larvaires des trois espèces cavernicoles étudiées est de trois à cinq mois;

— celle d'une espèce troglophile est de deux mois seulement;

— celle enfin d'une espèce épigée n'excède pas un mois.

La diminution du nombre des œufs, l'allongement de la durée du développement post-embryonnaire confirment la règle déjà observée pour de nombreux cavernicoles (Planaires, *Meta* et *Leptoneta*, *Niphargus* et *Cæcobarbus*).

(¹) M. Maupas, *Comptes rendus*, 115, 1892, p. 135.
(²) P. A. Chappuis, *Rev. Suisse de Zool.*, 24, 1916, p. 521-524.
(³) P. A. Chappuis, *Zool. Anz.*, 48, 1916, p. 20-31.
(⁴) E. W. Borutzky, *Arb. Biol. Stat. Kossino*, 3, 1926, p. 49-63.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Composition chimique de la lactosidérophiline (lactotransferrine) isolée du lait de Femme.* Note (*) de MM. **Jean Montreuil, Gérard Biserte**, Mlles **Suzanne Mullet, Madeleine Spik** et **Nicole Leroy**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La composition en oses, osamines, acide sialique et acides aminés de la lactosidérophiline (lactotransferrine) du lait de Femme a été précisée; elle est différente de la composition de la sidérophiline plasmatique. La lactosidérophiline ne possède pas d'acide aminé N-terminal.

La méthode de relargage par le sulfate d'ammonium, associée à la chromatographie sur échangeurs d'ions, nous a permis d'isoler du lait de Femme un glycoprotéide de coloration rose saumon qui possède, comme la sidérophiline plasmatique, la propriété de fixer réversiblement le fer. Il s'en distingue par ses propriétés physiques, chimiques et immunologiques. Il s'agit donc d'un mucoïde spécifique que nous avons appelé : *lactosidérophiline* ou *lactotransferrine* (1). Nous en avons entrepris l'étude chimique en appliquant les méthodes chromatographiques classiques d'identification et de dosage des glucides et des acides aminés.

La composition en oses a été déterminée par la méthode de chromatographie quantitative sur papier des oses constituant les glycoprotéides de Montreuil et Scheppler (2). L'acide sialique a été identifié selon les modes opératoires décrits par Zilliken et coll. (3) et par Svennerholm et Svennerholm (4). La nature de l'osamine a été précisée en appliquant la méthode de désamination oxydative par la ninhydrine de Gardell et coll. (5) et par la technique de chromatographie sur échangeurs de cations de Gardell (6). Les acides aminés ont été dosés par la méthode des DNP-aminoacides de Lévy (7) (*voir* Biserte et coll.) (8) et la détermination des acides aminés N-terminaux a été réalisée par la méthode des DNP-aminoacides de Biserte et Osteux (9).

Compositions comparées de la lactosidérophiline (lactotransferrine) du lait de Femme et de la sidérophiline (transferrine) du plasma humain.

Composition en oses (nombre de résidus) (a).

		Sidérophiline.	
	Lactosidérophiline.	(b).	(c).
Galactose	10	6	8
Mannose	7	6	4
Xylose	1	1	0
Fucose	5	Traces	Traces
Glucosamine	13	10	10
Acide N-acétylneuraminique	3	4	4

Composition en acides aminés.

	Lactosidérophiline.		Sidérophiline ([d]).	
	Résidus pour 100 résidus d'amino-acides.	Nombre de résidus ([a]).	Résidus pour 100 résidus d'amino-acides.	Nombre de résidus ([a]).
Acide aspartique	11,36	92	11	83
» glutamique	9,34	76	8,4	63
Arginine	6,52	53	4,1	31
Histidine	1,93	16	3,65	27
Lysine	6,34	51	9,10	69
Alanine	11,68	95	9,25	70
Cystine	1,87	15	3,75 (e)	28
Glycocolle	8,90	72	7,75	59
Leucine et isoleucine	11,78	96	12,40	94
Phénylalanine	4,49	36	3,65	28
Proline	5,29	43	6,35	48
Sérine	7,39	60	5,95	45
Thréonine	4,60	37	4,90	37
Tyrosine	1,05	9	4,60	35
Valine	7,49	61	5,15	39
Acide aminé N-terminal	Néant		Valine ([f])	

([a]) Le nombre de résidus a été calculé pour un poids moléculaire de 95 000 dans le cas de la lactosidérophiline et de 88 000 dans le cas de la sidérophiline.
([b]) Résultats des auteurs.
([c]) Résultats de Schultze et coll. ([10]).
([d]) Résultats de Schultze et coll. ([11]).
([e]) Résultat exprimé en cystine-2.
([f]) Résultats de Putnam ([12]) et de Eriksson et Sjöquist ([13]), confirmés par les auteurs.

Le tableau ci-contre rassemble nos résultats. Nous y avons fait figurer, à titre comparatif, la composition de la sidérophiline plasmatique.

L'analyse chimique montre que la composition en glucides et en acides aminés de la lactosidérophiline (lactotransferrine) du lait de Femme est différente de celle de la sidérophiline (transferrine) du plasma humain. Elle confirme la spécificité de la lactosidérophiline, que les analyses physiques et immunologiques avaient antérieurement révélée ([1]).

(*) Séance du 12 juin 1961.

([1]) J. MONTREUIL et S. MULLET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1736; J. MONTREUIL, J. TONNELAT et S. MULLET, *Biochim. Biophys. Acta*, 45, 1960, p. 413.
([2]) J. MONTREUIL et N. SCHEPPLER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 13.
([3]) F. ZILLIKEN, G. A. BRAUN et P. GYÖRGY, *Arch. Biochem. Biophys.*, 54, 1955, p. 564; 63, 1956, p. 394.
([4]) E. SVENNERHOLM et L. SVENNERHOLM, *Nature*, 181, 1958, p. 1154.
([5]) S. GARDELL, F. HEIJKENSJOLD et A. RUCHNORLUND, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 970.
([6]) S. GARDELL, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 207.
([7]) A. L. LÉVY, *Nature*, 174, 1954, p. 126.
([8]) G. BISERTE, J. W. HOLLEMAN, J. HOLLEMAN-DEHOVE et P. SAUTIÈRE, *J. Chromat.*, 2, 1959, p. 225.

(9) G. Biserte et R. Osteux, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1951, p. 50.
(10) H. E. Schultze, *Dtsch. med. Wschr.*, 83, 1958, p. 1742; H. E. Schultze, H. Schmidtberger et H. Haupt, *Biochem. Ztschr.*, 329, 1958, p. 490.
(11) H. E. Schultze, K. Heide et M. Muller, *Behringwerk-Mitteilungen*, 32, 1957, p. 1.
(12) F. W. Putnam, *Science*, 122, 1955, p. 275.
(13) S. Eriksson et J. Sjoquist, *Biochim. Biophys. Acta*, 45, 1960, p. 290.

(*Laboratoires de Chimie biologique
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille
et de la Faculté des Sciences de Lille.*)

A 16 h 10 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. **Théo Weimer** et Mlle **Marianne Bretz** sont adjoints à la délégation précédemment formée pour représenter la France à l'Assemblée générale que l'**Union astronomique internationale** doit tenir à Berkeley, Californie, du 15 au 24 août 1961.

La séance est levée à 16 h 35 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mai 1961.

A Ciba foundation Symposium on the nature of Sleep, by G. E. W. Wolstenholme and Maeve O' Connor. London, J. and A. Churchill Ltd., 1961; 1 vol. 21 cm.

Study in exponential polynomials, by Arne Nordlander. Thèse Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 vol. 23,5 cm.

Atomic energy and Law interamerican symposium, San-Juan, Puerto Rico, 16-19 novembre 1959, edited by Jaro Mayda. School of Law, University of Puerto Rico, 1960; 1 vol. 26 cm.

Acta Oto-laryngologica, suppl. 166 : *Vascular reactions of the human nasal mucosa on exposure to cold*, by Börje Drettner. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 vol. 26,5 cm.

Upper-Wind structure, by T. O. Eriksson. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 vol. 24 cm.

Experimental studies of electron-gamma directional correlations, by Bo-Göran Pettersson. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Chemical and Biophysical studies of microscopic structures in compact bone, with special References to the Distribution of Nitrogen, Calcium and Phosphorus and the Rates of Uptake of Calcium and Phosphorus, by John Strandh. Thèse. Uppsala, Almqvist and wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 fasc. 23,5 cm.

A search for faint blue stars. XXIII. *Galactic Clusters*, by Willem J. Luyten. Minneapolis, Minn. The Observatory, University of Minnesota; 1 fasc. 27 cm.

A vida e a obra de Pasteur 1822-1895, por H. C. de Souza Araujo, in *Revista brasileira de medicina*, vol. 17, nº 12, 1960; 1 extrait 27 cm.

A systematic study of L. *absorption spectra*, by Bertil Nordfors. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Experimental studies of nuclear Levels in some neutron deficient Thallium and Mercury isotopes, by Bo Jung. Thèse, in *Acta universitatis upsaliensis*, 1. Uppsala, Appelbergs Boktryckeri A B, 1961; 1 fasc. 24 cm.

A la mémoire de Paul Lemoine 1878-1940. Saintes, Imprimerie Delavaud, 1958; 1 vol. 24,5 cm.

Flore de Madagascar et des Comores (*Plantes vasculaires*). 110e famille *Dichapétalacées*, par B. Descoings. Paris, Typographie Firmin-Didot, 1961; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. Henri Humbert).

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Dosage de l'eau dans les solvants organiques par absorption infrarouge et mesure des constantes diélectriques*, par Monique Desnoyer. Rapport C. E. A., nº 1254. Thèse. Gif-sur-Yvette, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1959; 1 fasc. 27 cm.

Ministère des Travaux publics et des Transports. Institut géographique national. *Exposé des travaux de l'Institut géographique national*, année 1959. *Texte et Planches.* Paris, Imprimerie de l'Institut géographique national, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Encyclopédie biologique. LVI. *Les plantes utiles du Gabon*, par ANDRÉ RAPONDA-WALKER et ROGER SILLANS. Préface de JEAN-L. TROCHAIN. Paris, Éditions Paul Lechevalier, 1961; 1 vol. 28 cm (présenté par M. Roger Heim).

Académie serbe des sciences. Académie yougoslave des sciences et des arts. Académie slovène des sciences et des arts. Comité interacadémique R. J. Boskovic. Livre 1. *Actes du symposium international R. J. Boskovic* 1958. Beograd, Zagreb, Ljubljana, 1959; 1 vol. 24,5 cm.

Probleme actuale de biologie si stiinte agricole. Lucrare dedicata G. IONESCU-SISESTI cu prilejul implinirii a 75 de ani. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 30 cm.

Fauna republicii populare romîne. Protozoa. Vol. I *Rhizopoda*, fasc. 2. *Euamoebidea* de IOSIF LEPSI. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Id. *Nematoda*, Vol. II, fasc. 3. *Mermithidæ*, de D. COMAN. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Functii aproape periodice, de C. CORDUNEANU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Grupuri cu operatori. Teoremele de descompunere ale algebrei, de D. BARBILIAN. Bucuresti, Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Académie des sciences de l'U.R.S.S. *Sbornik Tabliz i nomogramm dlja obrabotki nablioudenii iskousstvennykh spoutnikov zemli* (Recueil de Tableaux et nomogrammes pour l'exploitation des observations des satellites artificiels de la terre), par I. D. JONGOLOVITCH et V. M. AMELIN. Moscou, 1960; 1 vol. 30 cm (en langue russe).

Académie des sciences de Géorgie. Institut de chimie et électrochimie appliquées. *Proiskhojdenie organitcheskikh vechtchestv i jizni na zemle* (Origine des substances organiques et de la vie sur la terre), par P. N. DJAPARIDZE. Tiflis, 1959; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Gidroelektrometallurgija Khroma. Sbornik rabot* (Hydroélectro-métallurgie du chrome. Recueil de travaux). Tiflis, 1959; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Praktitcheskœ roukovodstvo po spektral'nomou analizy (Manuel pratique d'analyse spectrale), par VIKTOR SEMENOVITCH BOURAKOV et ANTON ANTONOVITCH IANKOVSKII. Minsk, Académie des sciences de Biélorussie, 1960; 1 vol. 20,5 cm.

Année géophysique internationale. Participation française. Série IV, fasc. 1. *Aurores et ciel nocturne. L'observation des aurores pendant l'année et la coopération géophysiques internationales* (1957-1959), par DANIEL BARBIER et GILBERT WEILL. *Photométrie photoélectrique de l'aurore à Port-aux-Français* (*Kerguelen*) (11 *août* 1957-31 *mars* 1959), par DANIEL BARBIER et ANDRÉ PÉRON. *Photométrie photoélectrique de la luminescence du ciel nocturne aux observatoires de Haute-Provence et de Tamanrasset* (*mai* 1957-*janvier* 1960), par DANIEL BARBIER. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Encyclopédie française. Tome 4, vol. I et II. *La vie. Fondement. Maintien. Reproduction.* Directeur PIERRE-PAUL GRASSÉ. Paris, Larousse, 1960; 2 vol. 30,5 cm.

Académie des sciences du Kazakstan. Section de géographie. *Ozera severnogo Kazakhstana* (Lacs du Kazakstan septentrional). Ara, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. Institut de Zoologie. *Zoogeografija Kazakhstana* (Zoogéographie du Kazakstan), par ALEKSANDR VASIL'EVITCH ATHANAS'EV. Ara, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. *Ptitsy Kazakhstana.* I. (Oiseaux du Kazakstan), par ALEKSANDROVITCH DOLGOUCHIN. Ara, 1960; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. Institut de Pédologie. *Potchvy Kazakhskoï* S. S. R. I. II. III. (Sols du Kazakstan). Ara, 1960; 3 vol. 23 cm (en langue russe).

Extraits du Bulletin de la *Société chimique de* France, 1953, nº 3, p. 42 : *Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique* (30ᵉ Mémoire). *Essai d'ordre chimique sur la structure cyclohexanique en chaise*, par RAYMOND CORNUBERT. 1953, 20, nº 162, p. 816 : (31ᵉ Mémoire); *α α'-dibenzylcyclohexanols*; *phénomènes de transposition entre ces alcools*, par RAYMOND CORNUBERT, PIERRE ANZIANI, MAURICE DESCHARMES et MONIQUE LAFONT-LEMOINE. 1955, nº 6, p. 46 : (32ᵉ Mémoire); *Contribution à l'étude des polybromocyclohexanes*, par RAYMOND CORNUBERT, ANDRÉ RIO et PIERRE SÉNÉCHAL. 1955, nº 7, p. 60 : (33ᵉ Mémoire); *Contribution à l'étude des polybromocyclohexanes* (*suite*), par RAYMOND CORNUBERT et ANDRÉ RIO. 1955, nº 8 p. 75 : (34ᵉ Mémoire); *Au sujet du principe de Hassel de la prééminence des substitutions équatoriales chez les dérivés cyclohexaniques*, par RAYMOND CORNUBERT. 1955, nº 79, p. 400 : (35ᵉ Mémoire); *Réducteurs doux pour la préparation de certains cyclanols stéréoisomères*, par RAYMOND CORNUBERT, GUY BARRAUD, MICHEL CORMIER, MAURICE DESCHARMES et HANS GUNTHER-EGGERT. 1955, nº 80, p. 408. (36ᵉ Mémoire); *Nouvelle méthode de préparation de certains isomères* cis *de cyclohexanols substitués en α par rapport à la fonction*, par PIERRE ANZIANI, ANDRÉ AUBRY, GUY BARRAUD, MARIE-MADELEINE CLAUDON et RAYMOND CORNUBERT. 1957, nº 264, p. 1499 : (37ᵉ Mémoire); *αα'-tri-et-tétramétylcyclohexanols. Condensation de cétones trisubstituées en α et α' et du benzaldéhyde*, par GUY BARRAUD, RAYMOND CORNUBERT et Mᵐᵉ A. M. LEMOINE-TRESSONT. 1958, nº 46, p. 335 : (38ᵉ Mémoire); *αα'-dipropylcyclohexanones et cyclohexanols*, par PIERRE BOURGUIGNON, RAYMOND CORNUBERT et PIERRE LAFONT. 1958, nº 153, p. 837 : (39ᵉ Mémoire); *Contribution à l'étude de diverses diméthylcyclohexanones*, par DANIEL CAPON, MARIE-MADELEINE CLAUDON, RAYMOND CORNUBERT, HUBERT LEMOINE, RENÉ MALZIEU et GILBERT VIVANT. 1958, nº 154, p. 843 : (40ᵉ Mémoire); *Étude des* 2.3 *et* 2.5-*diméthylcyclohexanones*, par MARIE-MADELEINE CLAUDON, RAYMOND CORNUBERT, HUBERT LEMOINE et RENÉ MALZIEU. 1958, nº 155, p. 847 (41ᵉ Mémoire); *Étude des diméthyl*-2.4-, 3.4- *et* 3.5-*cyclohexanones*, par DANIEL CAPON, MARIE-MADELEINE CLAUDON, RAYMOND CORNUBERT, HUBERT LEMOINE et GILBERT VIVANT. 1958, nº 216, p. 1340 : (42ᵉ Mémoire); *Contribution à l'étude des inversions chez des cyclohexanones et des cyclohexanols stéréoisomères*, par RAYMOND CORNUBERT, FRANÇOIS LAINÉ et HUBERT LEMOINE. 1958, nº 217, p. 1346 (43ᵉ Mémoire) *Chimie des n-menthones et de leurs dérivés, chimie des menthones racémiques et de leurs dérivés*, par FRANÇOIS LAINÉ, HUBERT LEMOINE et RAYMOND CORNUBERT. 1959 nº 65 p. 373 (44ᵉ Mémoire); *Au sujet du passage des méthylcyclohexanols aux chlorures de méthylcyclohexyle* par RAYMOND CORNUBERT, MONIQUE LAFONT-LEMOINE, KEYVAN NADJM-ABADI, RENÉ NICOLAS et BERNARD VUILLEMIN. 1959, nº 66, p. 385 : (45ᵉ mémoire); *Transposition entre cyclohexanols stéréoisomères*, par RAYMOND CORNUBERT, WLADIMIR KONDRACHOFF, MONIQUE LAFONT-LEMOINE, KEYVAN BADJM-ABADI et BERNARD VUILLEMIN. 1960, nº 133, p. 661 : (46ᵉ Mémoire); *Transposition d'alcoylcyclohexanols à fonction axiale à l'état d'alcoolate sous l'influence de l'oxygène à froid*, par BERNARD ALEXANDRE, RAYMOND CORNUBERT, YVES FAGNONI et WLADIMIR

KONDRACHOFF. 1960, p. 1332 (47e Mémoire); *Transposition sous l'influence d'une petite quantité d'oxygène, d'alcoylcyclohexanols axiaux à l'état d'alcoolate de sodium,* par BERNARD ALEXANDRE, RAYMOND CORNUBERT, YVES FAGNONI et WLADIMIR KONDRACHOFF. 1960, n° 287, p. 1747 : (48e Mémoire); *La structure gauche des n-menthols,* par RAYMOND CORNUBERT et HUBERT LEMOINE. 1961, n° 10, p. 240 : (49e Mémoire); *Peut-on utiliser la saponification des phtalates acides salifiés des alcoylcyclohexanols pour la détermination de la structure gauche de ces derniers?,* par DANIEL CAPON, RAYMOND CORNUBERT, YVES FAGNONI et GEORGES IVANOWSKY. Paris, Masson; 20 extraits 27 cm.

Les défenses de l'organisme, par LÉON BINET, in Collection *Que sais-je?.* Paris, Presses universitaires de France, 1961; 1 vol. 17,5 cm.

Sur les manifestations de la précarence dans les avitaminoses. Leur détection par la bioclinique expérimentale I. *Précarence* B, par GEORGES MOURIQUAND. Extrait des *Annales de la nutrition et de l'alimentation,* 1960, vol. XIV, n° 6; 1 tirage à part, 23 cm.

Intérêt de la chronaximétrie vestibulaire en otologie, par JEAN-CLAUDE LAFON, VIOLETTE EDEL, RENÉ CHIGHIZOLA et GEORGES MOURIQUAND, in *Lyon medical,* n° 9, 1961. Lyon, Association typographique lyonnaise; 1 fasc. 24 cm.

Correspondance du P. Marin Mersenne, religieux Minime, commencée par Mme PAUL TANNERY, publiée et annotée par CORNÉLIS DE WAARD. V. 1635. Paris, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1959; 1 vol. 23,5 cm.

Premier ministre. Délégation générale à la Recherche scientifique et technique. *Le financement de la Recherche scientifique et technique en France.* Paris, le Progrès scientifique, numéro spécial, 1961, 1 fasc. 27 cm.

Colloques nationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. Extraits. *La chimie des hautes températures.* Second Colloque national, Paris, 28 novembre 1957. *Contribution à l'étude de la recristallisation des minéraux métamictes sous l'action de la chaleur,* par J. ORCEL et D. FAUQUIER. Paris, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Formation des prospecteurs et prospection de l'uranium en France et dans les territoires d'Outre-Mer (1945-1949); par JEAN ORCEL. Varsovie, Rapport au Congrès de la Fédération mondiale des Travailleurs scientifiques, septembre 1959; 1 fasc. 26,5 cm. (multicopie).

Sur une météorite pierreuse (chondrite) de Nadiabondi (Soudan oriental français), par ÉLISABETH JÉRÉMINE, JEAN ORCEL et A. SANDRÉA. *Daubenton* (1716-1799) *organisateur du cabinet d'histoire naturelle et créateur de l'Enseignement de la minéralogie au Jardin du roi, puis au Muséum,* par JEAN ORCEL. Paris, 84e Congrès des Sociétés savantes, 1959; 2 fasc. 24 cm.

Œuvres complètes de Bernard Palissy. Édition conforme aux textes originaux imprimés du vivant de l'auteur avec des *Notes et une Notice historique,* par PAUL-ANTOINE CAP. Nouveau tirage augmenté d'un *Avant-propos,* par JEAN ORCEL. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1961; 1 fasc. 18 cm.

Quelques aspects chimiques de l'étude des météorites et leur signification, par JEAN ORCEL, in *Bulletin de la Société chimique de France,* 1961, p. 159. Paris, Masson, 1 extrait 27 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 JUIN 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la place de Membre titulaire du Bureau des longitudes vacante par la mort de M. *Albert Pérard*.

(Renvoi à la Division des Sciences mathématiques et physiques.)

L'Académie est informée d'un **Symposium on environmental control of plant growth**, qui aura lieu à Canberra, Australie, sous les auspices de l'Union internationale des sciences biologiques et de l'Académie australienne des sciences, du 25 au 31 août 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Gustavo Colonnetti** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage intitulé : *Grandi primati Italiani.*

Les Ouvrages suivants sont présentés

par M. **Maurice Roy** : Office national d'études et de recherches aéronautiques. *Les fonctions et intégrales elliptiques à module réel en mécanique des fluides. — Fonctions thêtaelliptiques et dzêtaelliptiques. Application au calcul de l'écoulement autour de l'aile conique. — Représentation conforme du polygone circulaire. Application à l'étude de l'écoulement plan d'un fluide compressible. — Fonctions algébriques et fonctions abéliennes*, par Robert Legendre.

par M. **Jacques Bourcart** : *La répartition des fonds sous-marins dans la Manche occidentale*, par Gilbert Boillot.

par M. **Clément Bressou** : *Léonard de Vinci. Dessins anatomiques (anatomie artistique, descriptive et fonctionnelle)*. Choix et présentation par Pierre Huard. Préface par André Pecker.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Accademia nazionale dei XL. *Celebrazione del primo centenario della legge degli atomi di Stanislao Cannizzaro organizzata dall'Accademia nazionale dei* XL *e dalla Societa' chimica italiana.*

2° Id. Domenico Marotta. *L'Accademia nazionale dei Quaranta.*

3° *Le magnésium et la vie*, par Didier Bertrand.

4° Académie des sciences de l'U.R.S.S. *Neftekhimija* (*Chimie des pétroles*), Tom I, n° 1.

5° Académie des sciences du Kazakstan. Bibliothèque scientifique centrale. *Bibliografija izdaniĭ Akademii nauk Kazakhskoĭ SSR* 1932-1959 (*Bibliographie des publications de l'Académie des sciences du Kazakstan,* 1932-1959).

DÉLÉGATIONS.

M. **Maurice Fontaine** est désigné pour représenter l'Académie au **XVe Congrès international de limnologie** qui se tiendra à l'Université du Wisconsin, Madison, États-Unis, du 20 au 25 août 1962.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Superparamagnétisme des grains très fins antiferromagnétiques.* Note (*) de M. **Louis Néel.**

On montre que dans la région d'ordre les grains fins antiferromagnétiques doivent généralement présenter une sorte de superparamagnétisme dû au moment magnétique permanent résultant de l'imparfaite compensation des deux sous-réseaux. La susceptibilité superparamagnétique peut atteindre et dépasser l'ordre de grandeur de la susceptibilité antiferromagnétique normale.

Du point de vue théorique, la subdivision d'une substance antiferromagnétique massive en grains très fins, disons de l'ordre de 100 Å ou moins, doit faire apparaître, au-dessous de la température Θ_N de transition, un certain nombre de propriétés nouvelles.

Il y a d'abord le fait que l'énergie magnétocristalline, ou plus précisément les variations d'énergie liées aux changements d'orientation de la direction Δ d'antiferromagnétisme, deviennent, quand on les rapporte à la masse d'un grain donné, de l'ordre de grandeur de l'énergie kT d'agitation thermique. Cette direction Δ ne peut plus donc être considérée comme invariable et il y a désormais à tenir compte de son évolution au cours du temps.

Un second fait important résulte de ce qu'il n'existe aucune raison bien déterminante pour que les deux sous-réseaux antiferromagnétiques (en supposant pour simplifier qu'il n'en existe que deux) contiennent exactement le même nombre d'atomes magnétiques : le grain doit présenter en réalité un léger ferrimagnétisme. Le moment magnétique permanent correspondant M, égal à la différence des aimantations spontanées des deux sous-réseaux, est relativement d'autant plus grand que le grain est plus petit : il est parallèle à la direction d'antiferromagnétisme. Dans les gros grains, dans lesquels Δ est fixe, M conserve une direction pratiquement invariable de sorte que, dans un ensemble de ces grains, les moments M individuels se détruisent mutuellement et échappent à l'observation macroscopique. Mais lorsque le grain est assez fin pour que la direction Δ soit devenue mobile, selon le mécanisme indiqué ci-dessus, il acquiert un véritable paramagnétisme selon le mécanisme étudié par Langevin, le moment du porteur de magnétisme étant alors égal à M. Ce phénomène a beaucoup d'analogies avec le *superparamagnétisme* des grains ferromagnétiques très fins (¹) : nous lui donnerons donc le même nom. Il s'agit là à la fois d'un effet de surface et d'un effet de volume puisque la grandeur de M dépend de la structure de la surface du grain et que la cohérence entre les moments élémentaires qui composent M est assurée par l'antiferromagnétisme propre du grain considéré dans son volume tout entier.

Enfin les grains très fins antiferromagnétiques doivent présenter de purs effets de surface, comme l'*anisotropie de surface magnétocristalline* [2] : cette anisotropie a pour effet d'introduire, dans l'expression donnant la part de l'énergie du grain dépendant de l'orientation de Δ, de nouveaux termes liés à la forme du grain. Un autre effet de surface provient de la différence entre les propriétés des atomes superficiels et des atomes intérieurs, liée à la différence de leurs entourages.

L'antiferromagnétisme du grain. — Un grain très fin est donc à la fois antiferromagnétique et superparamagnétique. Du point de vue antiferromagnétique, il est caractérisé par une susceptibilité parallèle $S_{\parallel}$ et une susceptibilité perpendiculaire $S_{\perp}$, correspondant respectivement aux orientations du champ magnétique H parallèle et perpendiculaire à Δ. Les quantités $S_{\parallel}$ et $S_{\perp}$ sont rapportées à un grain donné : elles sont donc proportionnelles à son volume. Elles dépendent de la température; pour les étudier isolément, il faut disposer d'un monocristal massif. Nous posons enfin $S = S_{\perp} - S_{\parallel}$ et nous introduisons une quantité b définie par le rapport $b = SH^2/2\,kT$, où kT est l'énergie d'agitation thermique et $SH^2/2$ la variation de l'énergie magnétique dans le champ H lorsque Δ tourne de la direction de H à la direction perpendiculaire. Quand b est petit, Δ reste en moyenne orientée au hasard et la susceptibilité antiferromagnétique moyenne du grain donné est égale à $S_{\parallel} + (2/3)\,S$. Quand b est grand, Δ s'aligne perpendiculairement au champ appliqué et la susceptibilité moyenne du grain tend vers $S_{\parallel} + S$, c'est-à-dire vers $S_{\perp}$.

Il convient de remarquer ici que pour un ensemble de gros grains identiques, à directions Δ fixes, la susceptibilité moyenne initiale est aussi égale à $S_{\parallel} + (2/3)\,S$, mais c'est par un effet de moyenne entre grains différents.

Le superparamagnétisme du grain. — Le paramètre important est la variable a de Langevin définie par la relation $a = MH/kT$. Si a est petit, le grain prend un moment magnétique moyen m_s parallèle à H et donné par la formule classique $m_s = M^2 H/3\,kT$. Nous étudierons rigoureusement dans une Note ultérieure la superposition des aimantations superparamagnétique et antiferromagnétique : nous justifierons notamment le fait intuitif que ces deux aimantations sont superposables quand a et b sont petits devant l'unité. L'aimantation moyenne totale m du grain donné est alors donnée par

$$\overline{m} = m_s + S_{\parallel} H + \frac{2}{3} SH. \quad (1)$$

Le moment permanent M. — Supposons pour simplifier avoir affaire à un grain de propriétés antiferromagnétiques usuelles, ne contenant que deux sous-réseaux A et B, avec un nombre total d'atomes magnétiques égal à n. La détermination de M est étroitement liée à celle de la différence p entre le nombre des atomes magnétiques contenus dans les deux sous-réseaux.

L'évaluation de p en fonction de n est un problème à peu près inextricable dont la solution nécessite une connaissance précise de l'architecture du grain supposé monocristallin.

Supposons d'abord que le grain se soit édifié par une sorte de processus aléatoire par tirage au sort des n atomes magnétiques entre les deux sous-réseaux : la valeur moyenne de p^2 est alors égale à n et p est de l'ordre de $n^{1/2}$.

Supposons au contraire que le grain se soit édifié très régulièrement par plans réticulaires successifs. Du point de vue magnétique, ces plans peuvent être rangés dans des catégories bien différentes : ils sont *neutres* lorsqu'ils contiennent en nombre égal des atomes des deux sous-réseaux; ils sont *actifs* lorsqu'ils contiennent seulement des atomes appartenant à un des sous-réseaux; ils sont alors actifs A ou actifs B. Lorsque les plans qui limitent un grain, supposés entièrement formés, sont tous neutres ou peuvent être associés par paires de plans parallèles actifs d'espèces différentes, p est nul. Mais, lorsque les deux éléments d'une paire de plans parallèles limites sont actifs et de même espèce, p est égal au nombre des atomes magnétiques contenus dans ces plans : il est donc de l'ordre de $n^{2/3}$.

On peut imaginer bien d'autres hypothèses, par exemple celle d'un cristal limité par des plans neutres incomplètement remplis, avec répartition aléatoire des atomes superficiels entre les deux sous-réseaux : p est alors de l'ordre de $n^{1/3}$.

Comme nous désirons simplement ici prendre un exemple et évaluer un ordre de grandeur, adoptons l'hypothèse moyenne $p = n^{1/2}$. En ce qui concerne le moment atomique, nous supposons provisoirement que tous les atomes magnétiques du grain possèdent le même moment magnétique μ correspondant à l'aimantation spontanée de chacun des deux sous-réseaux antiferromagnétiques. Ce moment μ décroît régulièrement de sa valeur à la saturation égale à $gj\mu_B$ (g, facteur de Landé; j, nombre quantique total; μ_B, magnéton de Bohr) jusqu'à zéro, lorsque la température croît du zéro absolu jusqu'à la température Θ_N de Néel. La valeur moyenne de M^2 est égale à la valeur moyenne de $p^2\mu^2$, c'est-à-dire $n\mu^2$ dans l'hypothèse adoptée.

L'aimantation superparamagnétique. — Elle s'écrit :

$$m_s = \frac{M^2 H}{3kT} = \frac{n\mu^2 H}{3kT}. \tag{2}$$

Il y a intérêt à comparer cette formule à celle qui donne au-dessus de Θ_N, dans la région paramagnétique, l'aimantation m_p du grain. En appliquant la théorie du champ moléculaire et en désignant par Θ_P la température de Curie paramagnétique, généralement négative, on trouve

$$m_p = \frac{n\mu_B^2 g^2 j(j+1) H}{3k(T-\Theta_P)}. \tag{3}$$

Avec cette même théorie, la valeur de $S_1 H$ ou celle de SH au zéro absolu s'obtiennent en remplaçant T par Θ_N dans l'expression de m_p. Il en résulte qu'au voisinage du zéro absolu et dans des champs magnétiques suffisamment faibles :

$$(4) \qquad \frac{m_s}{SH} = \frac{j}{j+1} \frac{\Theta_N - \Theta_P}{T}.$$

On voit ainsi que l'aimantation superparamagnétique peut devenir beaucoup plus grande que l'aimantation antiferromagnétique.

La formule (2) montre que m_s est proportionnel au nombre n des atomes du grain : la susceptibilité superparamagnétique d'un ensemble de grains, rapportée à l'unité de masse, ne dépend donc pas en apparence des dimensions des grains. En réalité, il faut tenir compte aussi de la saturation du superparamagnétisme qui commence à apparaître lorsque la valeur de la variable a de Langevin atteint quelques unités. Or a varie comme $n^{1/2}$: c'est-à-dire que la saturation apparaît pour des valeurs du champ magnétique d'autant plus faibles que le grain est plus gros. En même temps pour de gros grains, cette aimantation à saturation M devient petite devant l'aimantation antiferromagnétique induite SH par des champs magnétiques de quelques milliers de gauss.

Au surplus le fait que la susceptibilité spécifique superparamagnétique ne dépende pas des dimensions des grains est une simple conséquence de l'hypothèse adoptée au départ : $p = n^{1/2}$. Or, comme nous l'avons montré, d'autres hypothèses sont tout aussi naturelles. Si p varie comme $n^{2/3}$, on trouve que la susceptibilité spécifique varie comme $n^{1/3}$, c'est-à-dire comme les dimensions linéaires des grains; si p varie comme $n^{1/3}$, la susceptibilité spécifique varie d'une manière inversement proportionnelle au diamètre des grains.

Variation thermique de l'aimantation superparamagnétique. — Cette variation est considérable puisqu'à l'influence du facteur $1/T$ s'ajoute celle du facteur μ^2. Elle pourrait s'étudier avec une certaine précision si μ variait avec T comme l'aimantation spontanée des sous-réseaux. Malheureusement l'hypothèse adoptée plus haut de l'identité des moments de tous les atomes d'un grain soulève de graves objections : les champs moléculaires qui agissent sur les atomes intérieurs et sur les atomes extérieurs sont certainement bien différents.

En général, il semble logique d'admettre que les atomes extérieurs soient soumis à un champ moléculaire plus faible que celui des atomes intérieurs. Quoique plus faible, ce champ suffit à saturer magnétiquement les atomes extérieurs lorsque la température est voisine du zéro absolu, mais lorsque la température s'approche de Θ_N, il n'en est plus de même de sorte que la diminution, à mesure que la température s'élève, du moment magnétique moyen doit s'effectuer plus rapidement que pour les atomes intérieurs.

Il semble même que M puisse changer de signe car la diminution du moment magnétique des atomes appartenant à un plan réticulaire extérieur d'un grain antiferromagnétique doit produire des effets assez analogues à ceux d'une ablation progressive des plans extérieurs : or si ces plans sont actifs, les plans enlevés successivement appartiennent alternativement à l'un ou l'autre des sous-réseaux de sorte que le moment M oscille entre deux limites de signes contraires.

Rôle de l'anisotropie. — Nous avons admis jusqu'ici avoir affaire à un antiferromagnétique isotrope : autrement dit nous avons négligé les variations d'énergie du grain associées aux rotations de la direction Δ. A vrai dire, nous ne connaissons pas de substance antiferromagnétique isotrope, mais nous en connaissons qui se rapprochent de cette condition : celles où la direction Δ tourne librement dans un plan : c'est par exemple le cas de NiO, où Δ tourne librement dans le plan perpendiculaire à l'axe du rhomboèdre. La théorie des propriétés magnétiques de ces substances se rapproche beaucoup de celle que nous venons de développer et n'en diffère qu'en ce qui concerne les effets de saturation, pour les valeurs de a grandes devant l'unité.

Une autre situation est susceptible de se présenter dans laquelle Δ peut occuper un certain nombre de positions discrètes d'énergie minimale, dites *directions spontanées d'antiferromagnétisme*, séparées par des barrières de potentiel dont nous désignons par w la hauteur rapportée au grain considéré.

Dans les substances massives, ou les gros grains, il est parfois possible de passer d'une direction spontanée d'antiferromagnétisme à l'autre sans variation d'énergie par un mécanisme de déplacement de parois, mais cela n'est pas possible dans les petits grains : il faut nécessairement franchir la barrière de potentiel. En outre, pour produire ce franchissement, l'action d'un champ H est beaucoup moins efficace que dans un ferromagnétique puisque l'énergie disponible qui est de l'ordre de $(1/2)\,SH^2$ dans un antiferromagnétique est bien moins grande que l'énergie $J_s H$ d'un ferromagnétique (J_s, aimantation spontanée). Finalement, pour les petits grains, le seul mécanisme possible de changement de la direction d'antiferromagnétisme, et de la réorientation du moment M qui lui est liée, est celui des fluctuations thermiques.

On peut alors développer pour les petits grains antiferromagnétiques une théorie analogue à celle des grains fins ferromagnétiques. Le résultat est le suivant : la direction Δ passe perpétuellement d'une orientation à l'orientation antiparallèle ou d'une direction spontanée d'antiferromagnétisme à une autre, en entraînant le moment M. La durée moyenne de séjour suivant une orientation donnée est

$$\tau = \frac{1}{\nu}\exp\frac{w}{kT}, \tag{5}$$

où ν est une fréquence de l'ordre de w/h, en désignant par h la constante de Planck.

Comme, d'une part w est proportionnel au volume du grain et tend d'autre part vers zéro quand T tend vers Θ_N, on peut définir pour chaque taille de grain une certaine température critique T_B, telle qu'au-dessus de T_B, τ soit inférieur à la durée des expériences qu'il est possible d'effectuer au laboratoire avec les appareillages classiques : l'équilibre thermodynamique s'établit alors. Au contraire, au-dessous de T_B, τ est supérieur à la durée des expériences possibles; l'équilibre thermodynamique ne peut plus s'établir et le moment permanent M conserve l'orientation qu'il possédait au moment où, pour la dernière fois, le grain est passé, par températures descendantes, à travers T_B : c'est pourquoi nous donnons à cette température le nom de température de blocage.

Tant que la température reste supérieure à T_B, le grain présente un superparamagnétisme tel à peu près que nous l'avons décrit plus haut. Au-dessous de T_B, le moment M reste en quelque sorte *gelé* : il n'y a plus de superparamagnétisme.

Cependant, nonobstant cette disparition, un magnétisme rémanent peut se manifester lorsque les grains ont été refroidis depuis une température supérieure à T_B dans des conditions telles qu'un champ H agissait au moment où la température franchissait la valeur T_B : à la variation thermique de M près, ce moment rémanent à basse température est égal à l'aimantation superparamagnétique produite par le champ H à la température T_B. Il s'agit là d'un mécanisme en tous points analogue à celui de l'acquisition de l'aimantation thermorémanente des roches que nous avons jadis analysé [1]. Il est évidemment possible de modifier cette aimantation thermorémanente au cours d'un processus isotherme mais il faut disposer pour cela de champs magnétiques beaucoup plus élevés que ceux qui ont été nécessaires pour créer cette aimantation par refroidissement sous champ.

Notons ici qu'un antiferromagnétique parfaitement isotrope à l'état massif, soit dans un plan, soit suivant toutes les directions de l'espace, est susceptible de devenir anisotrope et d'acquérir une température T_B de blocage lorsqu'on le subdivise en grains très fins : il suffit pour cela que le grain n'ait pas une symétrie sphérique et qu'il existe une anisotropie magnétocristalline de surface, analogue à celle dont on soupçonne l'existence dans les corps ferromagnétiques [2].

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) L. NÉEL, *Ann. Géophys.*, 5, 1949, p. 99.

(2) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1468; *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 225.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polycondensation des acides N-phényl et N-isopropylamino-11 undécanoïques.* Note de MM. **Georges Champetier**, **Bernard Chauvel** et **Michel Lavalou**.

Au cours de la réaction de polycondensation des acides N-phényl et N-isopropylamino-11 undécanoïques, on observe une disparition plus rapide des extrémités acide carboxylique que des extrémités amine, entraînant, au-delà de 300°, la formation de produits insolubles, vraisemblablement par pontage.

Dans un Mémoire précédent, deux d'entre nous ont montré que les acides amino-11 undécanoïques N-substitués peuvent avoir des structures différentes. L'acide N-phénylamino-11 undécanoïque a une structure moléculaire $C_6H_5—NH—(CH_2)_{10}—CO_2H$, tandis que l'acide N-isopropylamino-11 undécanoïque a une structure ionique $(CH_3)_2\,CH—NH_2^+—(CH_2)_{10}—CO_2^-$ (1). Toutefois, à la température de 210°, ces deux aminoacides N-substitués ont sensiblement la même vitesse de polycondensation, d'ailleurs très lente. Leur vitesse de réaction s'accroît lorsque la température s'élève; mais, à partir de 300°, il se forme des produits insolubles.

Nous avons étudié comparativement les réactions de polycondensation de l'acide N-phénylamino-11 undécanoïque et de l'acide N-isopropylamino-11 undécanoïque à la température de 283°, pour laquelle la réaction est suffisamment rapide et les grandeurs des masses moléculaires des polyamides formés assez importantes. Cependant, au-delà d'une durée de

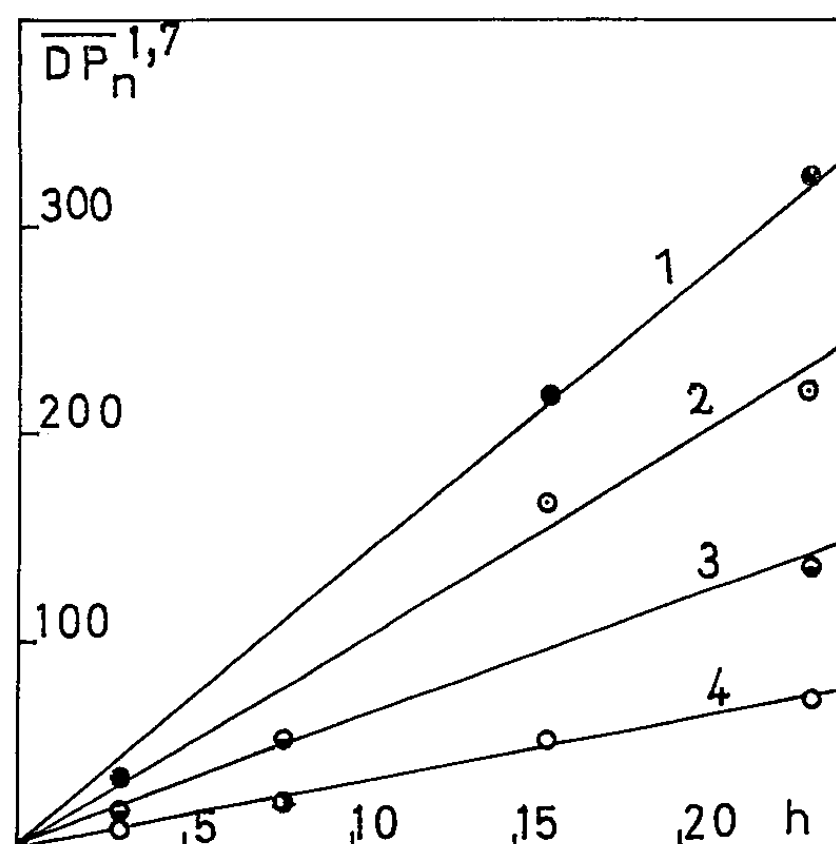


Fig. 1. — Vérification de l'ordre 2,7 des réactions de polycondensation.

Variation de $\overline{DP}_n^{1,7}$ en fonction du temps.

1. Poly-N-isopropylundécanamide (dosage des groupes $—COO^-$).
2. Poly-N-isopropylundécanamide (» » $—NH_2^+—$).
3. Poly-N-phénylundécanamide (» » $—CO_2H$).
4. Poly-N-phénylundécanamide (» » —NH—).

polycondensation de 24 h, les réactions secondaires qui apparaissent ne permettent plus de déterminer avec certitude le degré de polycondensation.

L'avancement des réactions a été suivi par dosage conductimétrique des groupements terminaux acides et basiques, suivant la méthode classique [2].

Le degré de polycondensation moyen en nombre $\overline{DP}_n$ est donné en fonction du temps par la relation

$$\overline{DP}_n^{\alpha} = 1 + \alpha K N_0^{\alpha} t;$$

K, constante de vitesse de la réaction; N_0, nombre d'extrémités basiques ou acides par unité de volume. Pour $\alpha = 1$, $\overline{DP}_n$ est une fonction linéaire du temps et la réaction est d'ordre 2. Pour $\alpha = 2$, la réaction est d'ordre 3.

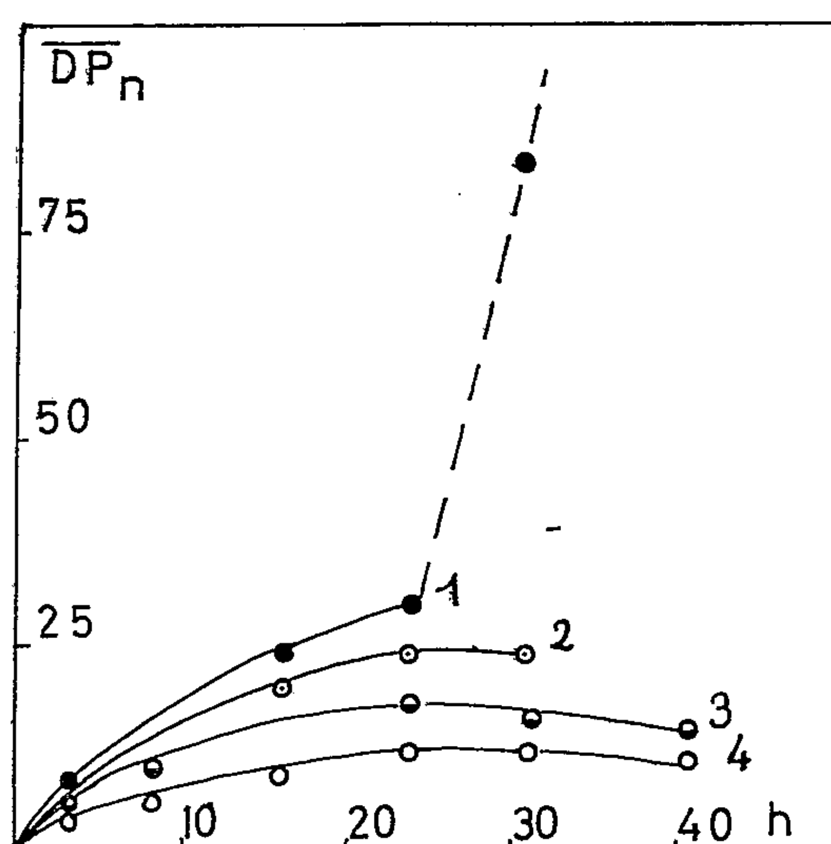


Fig. 2. — Variation de $\overline{DP}_n$ en fonction du temps par dosage des groupes terminaux.

1. Poly-N-isopropylundécanamide (groupes —COO⁻).
2. Poly-N-isopropylundécanamide (» $—NH_2^+—$).
3. Poly-N-phénylundécanamide (» $—CO_2H$).
4. Poly-N-phénylundécanamide (» —NH—).

Durant les premières 24 h de polycondensation, on constate, dans les deux cas, que la variation de $DP_n^{1,7}$ en fonction du temps est sensiblement linéaire (*fig.* 1). L'ordre des deux réactions est donc voisin de 2,7.

Les réactions secondaires se traduisent dans le cas de la polycondensation de l'acide N-isopropylamino-11 undécanoïque par une disparition plus rapide des groupes $—CO_2^-$ que des groupes $—NH_2^+—$. Les extrémités $—CO_2^-$ ont presque complètement disparu après 24 h de polycondensation. Dans le cas de la polycondensation de l'acide N-phénylamino-11 undécanoïque, se sont les extrémités $—CO_2H$ qui disparaissent aussi le plus rapidement, mais elles demeurent encore en nombre important au bout de 24 h de réaction (*fig.* 2).

Dans l'un et l'autre cas, la plus grande rapidité de disparition des fonctions acide carboxyle, ionisées ou non, doit être attribuée à des réactions secondaires qui se développent parallèlement à la polycondensation et donnent des produits insolubles vraisemblablement par pontage. Ce fait avait déjà été signalé pour d'autres polycondensations conduisant à des polyamides ou au cours de leur dégradation thermique [3].

Énergies d'activation. — La constante de vitesse de la polycondensation étant de la forme

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}},$$

E étant l'énergie d'activation, R la constante molaire des gaz parfaits et T la température absolue, on en déduit

$$\log(\overline{DP}_n^2 - 1) = C - \frac{E}{4,57}\frac{1}{T},$$

il est possible de déterminer graphiquement un ordre de grandeur de l'énergie d'activation à partir de la mesure du degré de polycondensation moyen en nombre pour un temps donné de réaction.

A cette fin, diverses polycondensations ont été effectuées pendant des durées de 16 h à des températures comprises entre 210 et 292°.

	t°C	210.	228.	245.	270.	283.	292.
$\overline{DP}_n$	N-isoprop	3	5,2	8,7	16,5	23,5	28
	N-phényl	2,2	3,7	4,8	7,6	9,7	12

En prenant 2,7 comme ordre de la réaction, l'énergie d'activation est de 26 700 cal/mole pour la réaction de polycondensation de l'acide N-isopropylamino-11 undécanoïque et de 18 900 cal/mole pour celle de l'acide N-phénylamino-11 undécanoïque; ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les énergies d'activation déterminées pour les réactions de polycondensation de l'hexaméthylène diamine avec différents diacides aliphatiques : acide adipique (16 800), acide azélaïque (20 900), acide sébacique (24 000).

(1) G. Champetier, M. Lavalou et J. P. Pied, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 708.

(2) J. E. Waltz et G. B. Taylor, *Anal. Chem.*, 7, 1947, p. 448.

(3) S. R. Rafikov et R. A. Sorokina, *Visokomolekyliarnie Svedinenia*, 1, 1959, p. 549; *Symposium Intern. Chim. Macromol.*, Wiesbaden, octobre 1959.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue *Vauquelin, Paris,* 5e.)

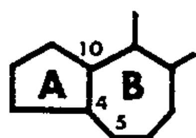
CHIMIE ORGANIQUE. — *Agencements du mode azulénique apparentés aux nor-testostérones. Les 19-nor-abéostéroïdes*. Note (*) de MM. **Léon Velluz, Georges Muller, Jean Mathieu** et **André Poittevin**.

C'est l'un des retentissements connus du méthyle angulaire 19 de stabiliser le caractère hydroaromatique des stéroïdes du groupe de l'androstane ou du pregnane, au niveau des cycles A et B. S'opposant à l'attaque déshydrogénante du cycle A, qui intéresse nécessairement le carbone 10, la substitution méthylique en ce point interdit tout passage aux hormones féminines du groupe de l'estrane.

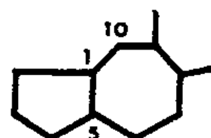
Tel n'est plus le cas, naturellement, des stéroïdes déméthylés en 10, les 19-nor-stéroïdes, dont l'aptitude à former un cycle A aromatique autorise précisément le passage aux stéroïdes estrogènes. Pour réduire la possibilité d'un effet secondaire estrogène, force est d'avoir recours, par exemple, à une substitution en 2 dans le cycle A, ainsi qu'il est exposé dans la Note précédente [1], ou encore, comme nous venons de le faire, de modifier radicalement les structures cycliques A-B par régression de l'une et extension de l'autre.

Nous proposons ici d'appeler 19-*nor-abéostéroïdes* les produits résultant de cette dernière transformation, c'est-à-dire présentant un cycle A pentagonal et un cycle B heptagonal.

En fait, l'accès particulier aux 19-nor 10 (5 → 4)-abéostéroïdes (I), où l'ensemble A-B offre donc un enchaînement perhydroazulénique, nous a été ouvert en appliquant à la série stéroïde le principe de conversion d'un système octahydronaphtalénique en octahydroazulénone, décrit par Hückel en 1933 [2]. Cette méthode de rupture cyclique par ozonolyse, suivie de recyclisation, est foncièrement différente de la photoisomérisation qui, selon Barton [3], conduit aux 5(10 → 1)-abéostéroïdes (II).



I

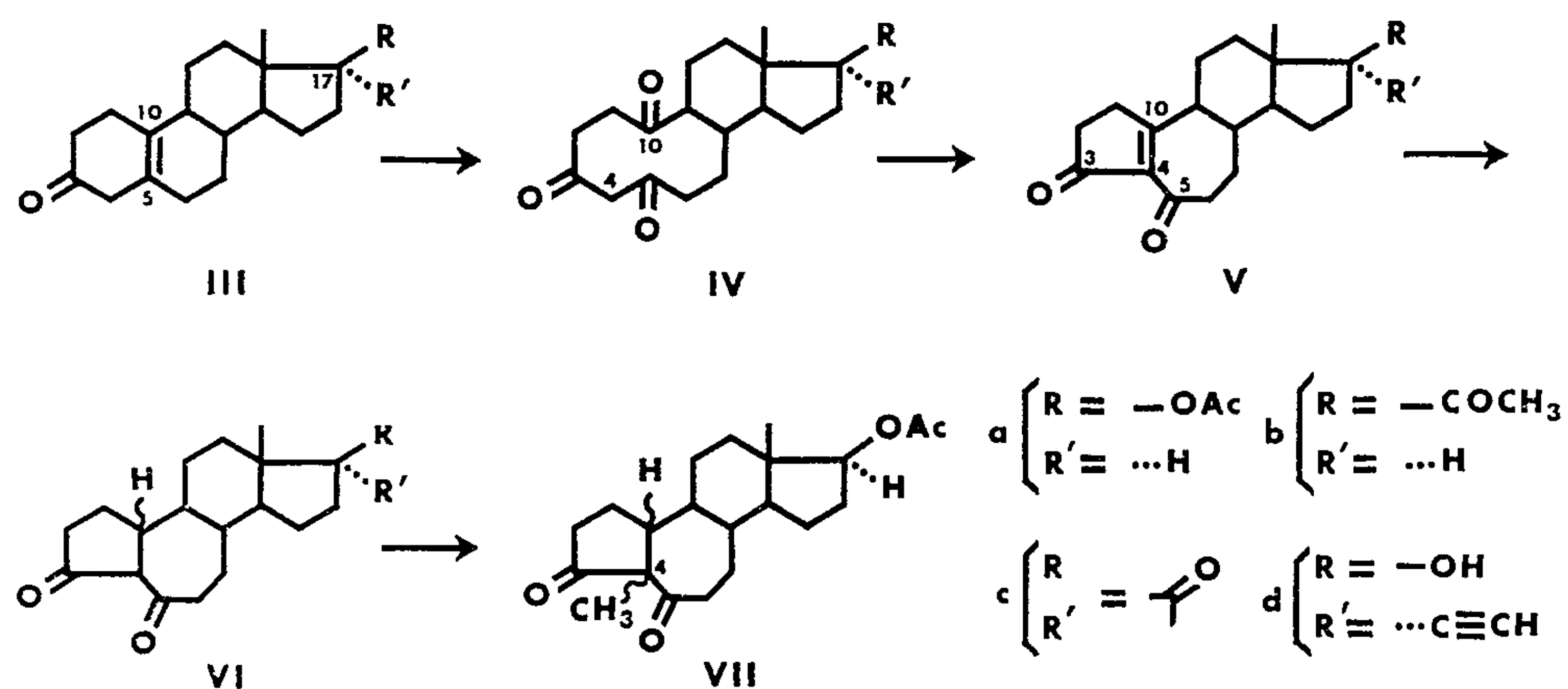


II

a. Dans nos expériences, nous choisissons comme terme de départ un estrène (III *a*) [4], dont la double liaison 5-10 est clivée par ozonolyse dans le mélange chlorure de méthylène-méthanol à — 70°. Le peroxyde intermédiaire est réduit par le phosphite de méthyle à — 60° [5].

L'instabilité de la tricétone obtenue [IV *a*, F 142°, $[\alpha]_D$ — 35° [6]] ne permet pas d'effectuer en milieu alcalin la condensation du carbonyle 10 sur le méthylène 4. Celle-ci est donc réalisée par un chauffage rapide en acide acétique.

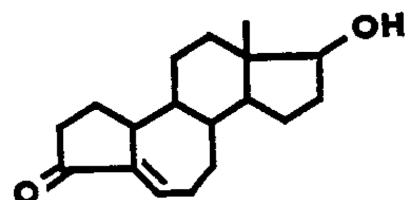
Les carbonyles 3 et 5 (Va, F 174°, $[\alpha]_D + 19°$) sensibilisent la double liaison 4-10 à l'égard du borohydrure. Après saturation par ce réactif, la formation d'un chélate par énolisation renforce parallèlement la résistance des carbonyles à la réduction. Elle permet ainsi d'isoler le dérivé (VI *a*) (F 168°, $[\alpha]_D + 52°$), sous forme céto-énolique caractérisée notamment en spectroscopie infrarouge par la présence de deux bandes situées à 1649 et 1610 cm^{-1} (CS_2).



Les dérivés de l'estrène comportant en 17 un acétyle (III *b*) ou un carbonyle (III *c*) sont justiciables de la même suite de réactions : ils donnent accès aux composés (VI *b*) (F 146°, $[\alpha]_D + 149°$) et (VI*c*) (F 114°, $[\alpha]_D + 150°$). Il est également possible, à partir de la structure abéo (VI *c*) de procéder à une éthynylation sélective en 17 et d'obtenir ainsi le dérivé (VI *d*) (F 152°, $[\alpha]_D + 1°$ en éthanol).

Enfin, l'adjonction d'un méthyle en 4 par l'iodure de méthyle et le terbutylate au produit acétoxylé (VI *a*) conduit à la structure abéo (VII) (F 164°, $[\alpha]_D + 9°$). La présence d'un méthyle angulaire interdisant ici la chélation 3-5, on s'explique que le spectre infrarouge de la dione (VII) décèle deux carbonyles distincts. Les deux bandes à 1758 et 1699 cm^{-1} doivent, compte tenu d'une légère interaction, être attribuées respectivement aux carbonyles fixés sur le cycle pentagonal et sur son adjacent heptagonal.

Si l'on dénomme par anticipation 19-*nor-abéotestostérone* l'isomère abéo 5 → 4 de la nor-testostérone, non encore obtenu dans nos recherches, la forme énolique en 5 du dérivé (VI *a*) correspond ici au 17-acétate de la 5-hydroxy 19-nor-abéotestostérone.



19-Nor abéo-testostérone

b. L'étude biologique se poursuit actuellement, dans notre laboratoire ([7]), sur les nouvelles substances. Les conclusions préliminaires montrent d'ores et déjà que les 19-nor-abéostéroïdes participent à la fois de la testostérone et de la 19-nor-testostérone. C'est ainsi que le premier terme représentatif de la nouvelle série, sous forme de 17-acétate (VI *a*), est aussi androgène que l'acétate de testostérone et aussi myotrophique, sur le test du levator ani, que l'acétate de 19-nor-testostérone. Quant au produit éthynylé (VI *d*), ses effets progestatifs *per os* sont également très voisins de ceux de la 17-éthynyl 19-nor-testostérone.

En accord avec l'objet de ces recherches exposé plus haut, l'expérimentation confirme, sur le produit (VI *d*), la disparition des légers effets estrogènes qu'il n'est pas rare d'observer, dans certaines conditions, avec les 19-nor-stéroïdes usuels. Ce résultat incite donc à développer l'étude des 19-nor-abéostéroïdes.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) L. Velluz, G. Nomine, R. Bucourt, A. Pierdet et J. Tessier, *Comptes rendus* 252, 1961, p. 3903.

(2) W. Hückel et L. Schnitzspahn, *Ann. Chem.*, 505, 1933, p. 274.

(3) D. H. R. Barton et W. C. Taylor, *Proc. Chem. Soc.*, 1957, p. 96.

(4) Préparé par acétylation du 17 β-hydroxy 3-oxo $\Delta^{5(10)}$-estrène obtenu selon J. A. Hartman, A. J. Tomasewski et A. S. Dreiding, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5662.

(5) W. S. Knowles et Q. E. Thompson, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1031.

(6) Sauf indication particulière, les pouvoirs rotatoires ont été déterminés en chloroforme.

(7) Étude effectuée par Mme Th. Feyel-Cabanes.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.*)

MÉCANIQUE. — *Technique du soulèvement des temples d'Abu-Simbel.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti.**

Le sauvetage des temples d'Abu-Simbel — menacés par les eaux du lac qui va se former en amont du grand barrage d'Assouan — ne pourra être réalisé, efficacement et durablement, que par le soulèvement des deux blocs de rocher dans lesquels ces temples ont été creusés et sculptés ([1]).

Il s'agit de blocs de dimensions exceptionnelles (dont le poids pourra atteindre les 250 000 t) qu'il faudra isoler du rocher environnant et soulever de 62 m au dessus du niveau où ils se trouvent actuellement, sans que leur état d'équilibre subisse des variations susceptibles d'en compromettre l'intégrité.

Dans ce but, chaque bloc sera enfermé dans un énorme caisson en béton armé précontraint, dont les parois sont appelées à exercer sur le bloc les mêmes actions (inconnues) qui lui sont actuellement transmises par les rochers environnants.

Le problème se présente ainsi dans des termes tout à fait différents de ceux qu'on rencontre dans la technique courante. Ce n'est pas en effet un simple problème de résistance du caisson à des efforts connus, mais bien plutôt un problème d'indéformabilité du caisson qu'on doit réaliser quelles que soient les actions (inconnues) auxquelles il sera soumis.

Car l'indéformabilité du caisson est requise pour assurer l'indéformabilité — et donc la conservation de l'état de contrainte — du bloc pendant toute la durée des opérations.

C'est dire que cet état de contrainte devra être équilibré par des forces appliquées du dehors aux parois du caisson, qui soient, dans chaque endroit, égales et contraires aux actions exercées par le bloc. La résistance des parois a été déterminée par le souci de créer des larges marges de sécurité à l'ensemble de la structure; en réalité cette résistance ne sera utilisée que pour parer à des sollicitations secondaires.

Considérons, pour fixer les idées, le cas du plateau réticulaire qui constituera la base du caisson.

Il s'agit de conduire les opérations — soit de libération du bloc de toutes ses liaisons actuelles avec le rocher environnant, soit de son soulèvement au-dessus de sa position initiale — de manière que le plateau se conserve plan et horizontal. Résultat qu'on peut atteindre en disposant d'un grand nombre de vérins dont les pistons (accouplés deux par deux et travaillant alternativement) devront réaliser les déplacements qui, dans chaque endroit et à chaque instant seront exigés par la condition de la planéité et horizontalité du plateau.

Un système de contrôle constitué par un réseau de vases communicants remplis de mercure que le plateau portera avec soi, nous offrira comme élément de repère un plan horizontal défini indépendamment des objets environnants.

Tout écart d'un point du plateau par rapport au plan défini par les ménisques de mercure sera immédiatement signalé dès qu'il dépassera une limite de tolérance fixée à l'avance; et déclenchera les manœuvres des vérins destinées à corriger l'écart et à restaurer automatiquement la planéité et l'horizontalité du plateau.

Ces manœuvres se développeront différemment dans les différentes phases de l'opération.

Dans la première phase — *phase de la mise en charge du plateau* — lorsqu'on détruit les liens entre le bloc et les rochers environnants, et que le poids du bloc vient à être supporté par le plateau, celui-ci tendra à se déformer, mais ces déformations seront annulées par l'entrée en action des vérins correspondants, dès qu'elles dépasseront la limite de tolérance.

Lorsque la mise en charge sera terminée — la planéité du plateau étant respectée — on aura la certitude que la loi de distribution des réactions des vérins est identique à celle des pressions du bloc sur le plateau.

Dans la deuxième phase — *phase d'élévation du caisson* — les mouvements des pistons des différents vérins seront contrôlés par un système d'appareils de synchronisation assurant l'absolue identité d'avancement quelle que soit la résistance que chaque piston aura rencontrée.

La technique de la synchronisation a atteint aujourd'hui une telle perfection qu'on peut garantir cette identité d'avancement avec une précision de l'ordre des fractions de micron : énormément supérieure à celle dont nous avons besoin.

Il nous reste à envisager la possibilité qu'un tassement des fondations, ou des structures sur lesquelles agissent les pistons, puisse absorber une partie plus ou moins grande du déplacement du piston et réduire en conséquence le déplacement du point du plateau qu'il commande.

Dans ce cas, le changement de niveau du ménisque de mercure non seulement dénoncera l'inconvénient, mais déterminera le déclenchement des appareils de synchronisation et arrêtera automatiquement les pistons, exception faite pour celui — ou pour ceux — dont la course n'a pas pu être utilisée intégralement et par suite l'avancement continuera jusqu'à ce que planéité et horizontalité soient rétablies. Alors la synchronisation se reprendra automatiquement à fonctionner et, avec elle, le mouvement ascensionnel du plateau.

Ce mouvement s'arrêtera seulement une fois la course du piston terminée (par exemple après avoir atteint 30 cm de hauteur) pour permettre l'introduction sous chaque vérin de pièces préfabriquées offrant un nouveau

point d'appui au piston jumeau qui effectuera une nouvelle course de 30 cm tandis que le premier piston rentre dans le vérin et prend position pour reprendre son rôle lorsque le second aura accompli sa course.

Pour donner une idée d'une possible progression dans le temps, je suppose une vitesse de marche des pistons de 0,5 mm par minute; l'élévation de 30 cm du plateau, correspondante à une course du piston, demandera 10 h. Compte tenu du temps nécessaire pour le transport et la mise en place des pièces préfabriquées, on est conduit à prévoir sept mois comme minimum indispensable pour la réalisation des opérations de soulèvement.

(*) Séance du 5 juin 1961.

(1) *Il progetto italiano per il salvataggio dei templi di Abu-Simbel*, Accademia Nazionale dei Lincei. *Problemi attuali di scienza e di cultura* (Quaderno n° 49), 1961. *Problemi di conservazione dell'equilibrio interno di una massa rocciosa eterogenea in corso di trasferimento*, Accademia Nazionale dei Lincei, *Rendiconti*, vol. XXX (1961).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur la répartition modulo* 1 *de certaines fonctions périodiques*. Note (*) de M. **Jean Chauvineau**, présentée par M. Jean Leray.

1. *Notations.* — x étant un nombre réel, $\hat{x}$ désigne sa *partie entière* et $\check{x}$ sa *partie fractionnaire*, de sorte que $\hat{x}+\check{x}=x$ et $0 \leqq \check{x} < 1$. u_n étant une suite réelle, $(\mathrm{N}, a, b)_u$ désigne le nombre de ses termes tels que $a \leqq \check{u}_n < b$ et $1 \leqq n \leqq \mathrm{N}$ ($0 \leqq a < b \leqq 1$, N entier $\geqq 1$).

2. Soit F une fonction réelle définie sur un intervalle $\mathrm{I} =]x_1, x_2[$ de longueur ω *irrationnelle*, et soit F^* la fonction *périodique*, de période ω, qui est égale à F sur I. On pose $v_n = (n - x_1)/\omega$ et l'on étudie la suite $u_n = \mathrm{F}^*(n) = \mathrm{F}(n - \omega\hat{v}_n)$, où $n \geqq 1$ [1]. Φ désigne, si elle existe, la fonction inverse de F.

2.1. Théorème 1. — *Si* F *remplit les conditions suivantes :*

C 1 : F *est continue et strictement monotone sur* I;

C 2 : $|\mathrm{F}(x)| \to \infty$ *quand* $x_1 < x \to x_1$ *et quand* $x_2 > x \to x_2$;

alors la suite $u_n = \mathrm{F}^*(n)$ *admet une fonction de répartition* (mod 1) *continue sur* [0, 1] *dont la valeur en tout point a de* [0, 1] *est*

$$\chi(a) = \frac{1}{\omega}\sum_{-\infty}^{+\infty}|\Phi(k+a) - \Phi(k)|.$$

Si F est croissante, et si l'on pose ($0 \leqq a < b \leqq 1$, k entier)

$$\mathrm{A}_k = \frac{\Phi(k+a) - x_1}{\omega} \quad \text{et} \quad \mathrm{B}_k = \frac{\Phi(k+b) - x_1}{\omega},$$

on trouve :

$$(\mathrm{N}, a, b)_u = \sum_{-\infty}^{+\infty}(\mathrm{N}, \mathrm{A}_k, \mathrm{B}_k)_v,$$

K désignant un entier > 0, $(\mathrm{N}, a, b)_u/\mathrm{N}$ est compris entre $\sum_{-\mathrm{K}}^{\mathrm{K}}(\mathrm{N}, \mathrm{A}_k, \mathrm{B}_k)_v/\mathrm{N}$ et $\sum_{-\mathrm{K}}^{\mathrm{K}}(\mathrm{N}, \mathrm{A}_k, \mathrm{B}_k)_v/\mathrm{N} + (\mathrm{N}, 0, \mathrm{A}_{-\mathrm{K}})_v/\mathrm{N} + (\mathrm{N}, \mathrm{B}_\mathrm{K}, 1)_v/\mathrm{N}$; la suite v_n étant équirépartie (mod 1) et $\mathrm{A}_{-\mathrm{K}} + 1 - \mathrm{B}_\mathrm{K}$ tendant vers zéro quand $\mathrm{K} \to \infty$, on en déduit que $(\mathrm{N}, a, b)_u/\mathrm{N} \to \sum_{-\infty}^{+\infty}(\mathrm{B}_k - \mathrm{A}_k)$ quand $\mathrm{N} \to \infty$ [2].

2.2. Corollaire. — *Si* F *remplit les conditions suivantes :*

C′ 1 : F *est continuement dérivable et* F′ *de signe constant sur* I;

C′ 2 : C 2;

C′ 3 : *La série* $\sum_{-\infty}^{+\infty} \Phi'(k+x)$ *est uniformément convergente sur* [o, 1];

alors la suite $u_n = \mathrm{F}^{\star}(n)$ *admet une fonction densité de répartition* (mod 1) *continue sur* [o, 1] *dont la valeur en tout point a de* [o, 1] *est*

$$\rho(a) = \frac{1}{\omega} \sum_{-\infty}^{+\infty} |\Phi'(k+a)|.$$

3. *Définition de la classe* $\mathfrak{U}$. — Soit $\mathfrak{T}$ la classe des fonctions réelles φ possédant les propriétés suivantes, où $\mathrm{R} = (-\infty, +\infty)$:

P 1 : φ *est continue et de signe constant sur* R; soit ε son signe.

P 2 : *L'intégrale* $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(t)\,dt$ *est convergente et irrationnelle*; soit $\varepsilon\omega$ sa valeur ($\omega > 0$).

P 3 : *La série* $\sum_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k+x)$ *est uniformément convergente sur* [o, 1].

La primitive Φ_ξ de φ qui prend la valeur ξ pour $x = 0$ admet une fonction inverse F_ξ qui remplit les conditions C′; dès lors, les suites $u_n = \mathrm{F}_\xi^{\star}(n)$ constituent une famille de suites admettant même fonction densité de répartition (mod 1) continue sur [o, 1] dont la valeur en tout point a de [o, 1] est

$$\rho(a) = \frac{\varepsilon}{\omega} \sum_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k+a).$$

La *classe* $\mathfrak{U}$ est celle des suites $u_n(\varphi)$ ainsi associées aux fonctions $\varphi \in \mathfrak{T}$.

4. *Calcul de la densité* $\rho(a)$ *des suites de la classe* $\mathfrak{U}$. — Soit φ une fonction d'une variable complexe possédant les propriétés suivantes :

Q 1 : φ *applique la droite réelle dans la droite réelle et la restriction de* φ *à la droite réelle possède les propriétés* P.

Q 2 : φ *est une fonction méromorphe sur le plan où elle admet un nombre fini de pôles tous simples.*

Q 3 : $\varphi(z) \to 0$ *quand* $|z| \to \infty$.

Le théorème des résidus permet d'exprimer $\rho(a)$ au moyen d'une intégrale prise dans le plan complexe le long d'un contour L au moins double, ne rencontrant pas la droite réelle et entourant tous les pôles de φ :

$$\rho(a) = \frac{i\varepsilon}{2\omega} \int_{\mathrm{L}^+} \varphi(z) \operatorname{cotg} \pi(z-a)\,dz.$$

Soient b_k, où $1 \leqq |k| \leqq \mathrm{K}$, les $2\mathrm{K}$ pôles imaginaires deux à deux conjugués (b_k et b_{-k}) de φ, et soit r_k le résidu de φ au pôle simple b_k, de sorte que $r_{-k} = \overline{r_k}$. On prend pour L la réunion de $2\mathrm{K}$ contours simples Γ_k entourant les pôles b_k; posant $z = \mathcal{R}z + i\mathcal{I}z$, on obtient finalement

$$\rho(a) = -\frac{2\varepsilon\pi}{\omega} \sum_{1}^{\mathrm{K}} \frac{\mathcal{I}r_k \operatorname{sh} 2\pi\mathcal{I}b_k - \mathcal{R}r_k \sin 2\pi(a - \mathcal{R}b_k)}{\operatorname{ch} 2\pi\mathcal{I}b_k - \cos 2\pi(a - \mathcal{R}b_k)}.$$

Si $\mathcal{R} r_k = 0$ et si $2\mathcal{R} b_k$ est entier $(1 \leq k \leq K)$, alors $\rho(a) = \rho(1-a)$.

Exemple 1. — Les suites associées à $\varphi(x) = \alpha/\lambda\ (\alpha^2 + x^2)$ où $\alpha \neq 0$, λ/π irrationnel, qui sont les suites $\alpha\,\mathrm{tg}(\lambda n + \mu)$, ont pour densité

$$\rho(a) = \frac{|\operatorname{sh} 2\pi\alpha|}{\operatorname{ch} 2\pi\alpha - \cos 2\pi a}.$$

5. *Série de Fourier de la densité* $\rho(a)$ *des suites de la classe* $\mathcal{U}$. — Soit ψ la transformée de Fourier de $\varphi \in \mathcal{X}$:

$$\psi(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{2i\pi xs} \varphi(x)\, dx.$$

On a pour série de Fourier de la densité $\rho(a)$ des suites $u_n(\varphi)$:

$$\rho(a) \sim \frac{1}{\psi(0)} \sum_{-\infty}^{+\infty} \psi(k)\, e^{-2i\pi ak}.$$

6. On étudie l'*équirépartition* (mod 1) dans la classe $\mathcal{U}$.

6.1. Utilisant le résultat de 5, on trouve :

Théorème 2. — *Pour que les suites* $u_n(\varphi)$ *de la classe* $\mathcal{U}$ *soient équiréparties* (mod 1), *il faut et il suffit que* $\psi(k) = 0$ *pour tout entier* $k \neq 0$.

6.2. La fonction g définie sur R par

$$g(x) = \sum_{-\infty}^{\hat{x}-1} \varphi(k + \underset{\smile}{x})$$

a pour différence finie $\Delta g(x) = g(x+1) - g(x) = \varphi(\hat{x} + \underset{\smile}{x}) = \varphi(x)$, et g possède les propriétés suivantes :

E 1 : Δg *est continue et de signe constant sur* R.

E 2 : *La différence* $\lim\limits_{k \to +\infty} g(k + x) - \lim\limits_{k \to -\infty} g(k + x)$ *est constante sur* $[0, 1]$, *finie et irrationnelle.*

E 3 : *La suite* $g(k + x)$ *est uniformément convergente sur* $[0, 1]$ *quand* $k \to +\infty$ *et quand* $k \to -\infty$.

Établissant alors une réciproque, on a :

Théorème 3. — *Les suites équiréparties* (mod 1) *de la classe* $\mathcal{U}$ *sont les suites* $u_n(\Delta g)$ *où la fonction* g *définie sur* R *possède les propriétés* E.

Exemple 2. — En prenant $g(x) = \lambda\, \operatorname{th}(\alpha x + \beta)$ où $\alpha \neq 0$, λ irrationnel, on obtient des suites $u_n(\Delta g)$ équiréparties (mod 1). Inversant les primitives de Δg, où y_0 est la constante d'intégration, on trouve, avec ici $\nu_n = [(n - y_0)/2\,|\,\lambda\,|] + (1/2)$:

$$u_n(\Delta g) = \frac{1}{2\alpha} \log \frac{e^{2\alpha\sigma \underset{\smile}{\nu_n}} - e^{\alpha(\sigma-1)}}{e^{\alpha(\sigma+1)} - e^{2\alpha\sigma \underset{\smile}{\nu_n}}} - \frac{\beta}{\alpha} \qquad (\sigma = \operatorname{sgn} \lambda).$$

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) Abstraction faite au besoin d'un seul terme, qui peut ne pas exister.

(2) Cette méthode, convenablement adaptée, reste applicable dans des conditions bien plus générales, que nous nous proposons de préciser ultérieurement.

TOPOLOGIE. — *Groupes d'homotopie locaux et groupes d'homotopie mixtes des espaces bitopologiques. Définitions et propriétés.* Note (*) de M. **Jean Cerf**, présentée par M. Jean Leray.

Définition 1. — On appelle *espace bitopologique* un couple (E', E) d'espaces topologiques muni d'une bijection continue : E $\to$ E'.

La topologie de E est dite *forte;* celle de E' est dite *faible.*

1. Les groupes d'homotopie locaux.

Définition 2. — Soit (E', E) un espace bitopologique; soit $e \in E$; soit n un entier $\geqq 0$. On appelle *n-lacet local d'origine e dans* (E', E) une application faiblement continue $\alpha : I^{n+1} \to E$, telle que :

a. α applique $(I^n \times \{0\}) \cup (\partial I^n \times I)$ au point e;

b. α est fortement continue pour $x_{n+1} > 0$ [1].

Définition 2'. — Soient α et α' deux n-lacets locaux d'origine e dans (E', E). On dit que α et α' sont *homotopes* s'il existe une application faiblement continue $\gamma : I^{n+2} \to E$, telle que :

a. γ applique $(I^n \times \{0\} \times I) \cup (\partial I^n \times I^2)$ au point e;

b. γ est fortement continue pour $x_{n+1} > 0$;

c. $\gamma(x, 0) = \alpha(x)$ et $\gamma(x, 1) = \alpha'(x)$ pour tout $x \in I^{n+1}$.

On note $\lambda_n(E', E; e)$ le quotient de l'ensemble des n-lacets locaux d'origine e dans (E', E) par la relation d'homotopie.

Pour $n \geqq 1$ [ou, dans le cas particulier où (E', E) est un groupe bitopologique [2], pour $n \geqq 0$] l'ensemble des n-lacets locaux d'origine e dans (E', E) est muni naturellement d'une loi de composition, compatible avec l'homotopie, qui définit, sur $\lambda_n(E', E; e)$, une loi de groupe.

Définition 3. — L'ensemble $\lambda_n(E', E; e)$, muni de cette loi de composition, est appelé $n^{\text{ième}}$ *groupe d'homotopie local de* (E', E) *en e.* [En général, $\lambda_0(E', E; e)$ est seulement un « ensemble pointé ».]

Propositon 1. — *Soit* (V', V) *un sous-espace bitopologique de* (E', E) *tel que* V' *soit un voisinage de e dans* E'. *L'application naturelle :* $\lambda_n(V', V; e) \to \lambda_n(E', E; e)$ *est un isomorphisme pour tout* $n \geqq 0$. (Ce qui justifie la dénomination : « local »).

2. Les groupes d'homotopie mixtes et la suite exacte.

Définition 4. — Soit (E', E) un espace bitopologique; soit $e \in E$; soit n un entier $\geqq 1$. On appelle *n-lacet mixte d'origine e dans* (E', E) une application faiblement continue $\alpha : I^n \to E$, telle que :

a. α applique ∂I^n au point e;

b. α est fortement continue pour $x^n > 0$.

Définition 4'. — Soient α et α' deux n-lacets mixtes d'origine e dans (E', E); on dit que α et α' sont *homotopes* s'il existe une application

faiblement continue $\gamma : I^{n+1} \to E$, telle que :

a. γ applique $\partial I^n \times I$ au point e;

b. γ est fortement continue pour $x_n > 0$;

c. $\gamma(x, 0) = \alpha(x)$ et $\gamma(x, 1) = \alpha'(x)$ pour tout $x \in I^n$.

On note $\mu_n(E', E; e)$ le quotient de l'ensemble des n-lacets mixtes d'origine e dans (E', E) par la relation d'homotopie.

Pour $n \geqq 2$ [ou, dans le cas particulier où (E', E) est un groupe bitopologique, pour $n \geqq 1$], l'ensemble des n-lacets mixtes d'origine e dans (E', E) est muni naturellement d'une loi de composition compatible avec l'homotopie, qui définit sur $\mu_n(E', E; e)$ une loi de groupe.

Définition 5. — L'ensemble $\mu_n(E', E; e)$, muni de cette loi de composition est appelé $n^{\text{ième}}$ *groupe d'homotopie mixte de* (E', E) *en* e. (En général $\mu_1(E', E; e)$ est seulement un ensemble pointé).

Définition de $\mu_0(E', E; e)$. — Il est possible de définir un ensemble $\mu_0(E', E; e)$ dans le cas où (E', E) vérifie l'hypothèse suivante :

[H] La relation : « Il existe un chemin presque continu (³) d'origine a et d'extrémité a' » est une relation d'équivalence entre points a et a' de E.

L'ensemble $\mu_0(E', E; e)$ est alors par définition le quotient de E (pointé en e) par cette relation d'équivalence.

L'hypothèse [H] est notamment vérifiée lorsque (E', E) est soit un groupe, soit un espace homogène dont les chemins presque continus peuvent se relever.

Théorème 1. — *Pour tout espace bitopologique* (E', E) *et pour tout* $e \in E$, *on a une suite exacte d'homomorphismes naturels :*

$$(1) \qquad \ldots \to \lambda_n(E', E; e) \to \pi_n(E; e) \to \mu_n(E', E; e) \to \lambda_{n-1}(E', E; e) \to \ldots \to \lambda_0(E', E; e) \to \pi_0(E; e).$$

Lorsque $\mu_0(E', E; e)$ *existe, la suite* (1) *se prolonge par une suite exacte* (*naturelle*) :

$$\ldots \to \lambda_0(E', E; e) \to \pi_0(E; e) \to \mu_0(E', E; e) \to 0.$$

3. Suites exactes d'homotopie locale et d'homotopie mixte.

Soient (E', E) et (B', B) deux espaces bitopologiques; soit (p', p) un *morphisme* (⁴) : $(E', E) \to (B', B)$. Soit $e \in E$; on note $p(e) = b$; on note (F'_b, F_b) l'image réciproque de b par (p', p). On a des homomorphismes naturels :

$$\lambda_n(F'_b, F_b; e) \to \lambda_n(E', E; e) \to \lambda_n(B', B; b) \qquad \text{pour tout } n \geqq 0$$

et de même pour les μ_n (pour tout $n \geqq 1$; pour tout $n \geqq 0$ lorsque les μ_0 existent).

Définition 5. — Soit n un entier $\geqq 0$. On dit que (p', p) *vérifie en* e *le relèvement des petits* n-*cubes* (⁵) si, pour tout voisinage $\mathcal{U}$ de e dans E', il existe un voisinage V de b dans B et un voisinage $\mathcal{V}$ de e dans E' tels que :

a. Tout n-simplexe singulier (cubique) fort α de V peut se relever en un n-simplexe singulier fort β de $\mathcal{U}$;

b. en plus, pour tout $n' \leqq n$, la restriction de β à $I^{n'} \times \{ o \}$ peut être imposée à l'avance, pourvu que ce soit un n'-simplexe de $\mathfrak{V}$.

THÉORÈME 2. — *Soit* (p', p) *un morphisme :* $(E', E) \to (B', B)$; *soit* $e \in E$; *soit* $p(e) = b$. *Si :*

a. e a un système fondamental dénombrable de voisinages dans E';

b. (p', p) *vérifie en e le relèvement des petits n-cubes, pour tout entier* $n \geqq o$.

Alors on a une suite exacte d'homomorphismes naturels :

$$(2) \qquad \ldots \to \lambda_n(F'_b, F_b; e) \to \lambda_n(E', E; e) \to \lambda_n(B', B; b) \to \lambda_{n-1}(F'_b, F_b; e) \to \ldots \to \lambda_0(E', E; e) \to \lambda_0(B', B; b).$$

Si en plus : c. (E, B, *p*) *est un fibré au sens de Serre; alors on a une suite exacte d'homomorphismes naturels :*

$$(3) \qquad \ldots \to \mu_n(F'_b, F_b; e) \to \mu_n(E', E; e) \to \mu_n(B', B; b) \to \mu_{n-1}(F'_b, F_b; e) \to \ldots \to \mu_1(E', E; e) \to \mu_1(B', B; b).$$

Le cas homogène. Utilisant notamment un critère établi antérieurement ([6]), on démontre le

THÉORÈME 2'. — *Soit* (G', G) *un groupe bitopologique; soient* (H', H) *et* (K', K) *deux sous-groupes bitopologiques fermés de* (G', G) *tels que* $H \subset K$. *Soit* E *l'espace homogène des classes à gauche* G/H; *soient de même :* $G'/H' = E'$; $G/K = B$; $G'/K' = B'$; *soit* (p', p) *le morphisme canonique :* $(E', E) \to (B', B)$; *soit e l'image dans* E *de l'élément neutre de* G; *soient b*, F_b, F'_b *comme précédemment* ([7]). *On suppose :*

a'. G' *est métrisable;*

b'. (H', H) *et* (K', K) *sont presque localement connexes par arcs* ([6]);

c'. l'application canonique : $G \to B$ *est une fibration localement triviale.*

Alors les hypothèses a, b, c du théorème 2 *sont vérifiées; on a donc les suites exactes* (2) *et* (3). *En plus :*

1° *on peut rajouter* $\to o$ *à droite de* (2);

2° $\mu_0(E', E; e)$, $\mu_0(B', B; b)$ et $\mu_0(F'_b, F_b; e)$ *existent, et la suite* (3) *se prolonge par une suite exacte* (*naturelle*) :

$$\ldots \to \mu_1(B', B; b) \to \mu_0(F'_b, F_b; e) \to \mu_0(E', E; e) \to \mu_0(B', B; b) \to o.$$

(*) Séance du 19 juin 1961.

([1]) I désigne le segment [o, 1]; I^n le cube fermé de dimension n; ∂I^n le bord de I^n; $x = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$ un point de I^n.

([2]) Ce qui signifie que E est muni d'une structure de groupe compatible avec chacune des deux topologies.

([3]) Un chemin presque continu dans un espace bitopologique est un chemin qui est faiblement continu, et qui est fortement continu sauf à l'origine.

([4]) Ce qui signifie : *p* (resp. *p'*) est une application continue de E dans B (resp. de E' dans B'); et *p* et *p'* commutent avec les injections canoniques de E dans E' et de B dans B'.

([5]) Dans le cas homogène, on peut donner une définition plus simple de la même notion, *cf.* J. CERF, *Topologie de certains espaces de plongements* (à paraître au *Bulletin de la Société mathématique de France* 1961), III, 2.2.1.

([6]) *Cf.* J. CERF, *loc. cit.*, III, 2.2.3 et III, 2.2.4.

([7]) Ici (F'_b, F_b) s'identifie à (K'/H', K/H).

TOPOLOGIE. — *Sur la classification des applications continues d'un espace dans un autre.* Note de M. **José Viviente Mateu**, présentée par M. Jean Leray.

Tous les espaces topologiques considérés sont des CW-complexes.

Nous notons $[X, X']$ l'ensemble des classes d'homotopie des applications continues de X dans X', suivant la notation de Bott, Milnor, etc. On se propose ici de déterminer $[X, X']$ dans le cas où les groupes d'homotopie de X et de X' sont nuls dans toutes les dimensions autres que m et n $(m < n)$. Cette détermination fait uniquement intervenir les invariants d'Eilenberg-Mac-Lane :

$$\xi \in H^{n+1}(\pi, m; \overline{\pi}), \qquad \xi' \in H^{n+1}(\pi', m; \overline{\pi}'),$$

où

$$\pi = \pi_m(X), \qquad \overline{\pi} = \pi_n(X), \qquad \pi' = \pi_m(X'), \qquad \overline{\pi}' = \pi_n(X').$$

On supposera (ce qui est licite) que X est fibré de base $K(\pi, m)$ et de fibre $K(\overline{\pi}, n)$; de même pour X'. On notera $p : X \to K(\pi, m)$ l'application fibrée.

Remarquons d'abord que le groupe abélien $H^n(\pi, m; \overline{\pi}')$ opère dans l'ensemble $[X, X']$; d'une façon précise, on a une application

$$H^n(\pi, m; \overline{\pi}') \times [X, X'] \to [X, X']$$

qui, à $\lambda \in H^n(\pi, m; \overline{\pi}') \approx [K(\pi, m), K(\overline{\pi}', n)]$, et à $f \in [X, X']$, associe l'élément $g \in [X, X']$, classe de l'application composée

$$X \xrightarrow{\delta} X \times X \xrightarrow{(\lambda_0 p, f)} K(\overline{\pi}', n) \times X' \xrightarrow{\psi} X',$$

où δ désigne l'application diagonale, et ψ l'application définie par les opérations de la fibre $K(\overline{\pi}', n)$ du fibré X'.

Théorème. — *Considérons l'application naturelle*

$$\varphi : \quad [X, X'] \to \mathrm{Hom}(\pi(X), \pi(X'))$$

qui, à la classe de $f : X \to X'$, *associe les homomorphismes* $\pi_i(f) : \pi_i(X) \to \pi_i(X')$. *Pour que deux éléments de* $[X, X']$ *aient même image par* φ, *il faut et il suffit qu'ils soient congrus modulo le groupe* $H^n(\pi, m; \overline{\pi}')$. *Quant à l'image de* φ, *c'est le noyau de l'homomorphisme de groupes abéliens*

$$\xi' \perp \xi : \quad \mathrm{Hom}(\pi(X), \pi(X')) \to H^{n+1}(\pi, m; \pi')$$

qui, au couple (u, v) *formé de* $u \in \mathrm{Hom}(\pi, \pi')$ *et* $v \in \mathrm{Hom}(\overline{\pi}, \overline{\pi}')$, *associe* $\xi' u - v\xi$; *on désigne ici par* $v\xi$ *l'élément de* $H^{n+1}(\pi, m; \overline{\pi}')$, *image de* ξ *par l'homomorphisme induit par* v, *et l'on définit de même* $\xi' u$.

Pour la démonstration, on utilise l'équivalence des deux propriétés suivantes :

(i) il existe une application continue $f : X \to X'$ telle que l'application induite $\pi(f) : \pi(X) \to \pi(X')$ satisfasse à $\pi_m(f) = u$, $\pi_n(f) = v$;

(ii) le diagramme ci-dessous est commutatif à une homotopie près :

$$\begin{array}{ccc} K(\pi,\ m) & \xrightarrow[\eta]{} & K(\bar{\pi},\ n+1) \\ \Big\downarrow{\scriptstyle K(u,\ m)} & & \Big\downarrow{\scriptstyle K(v,\ n+1)} \\ K(\pi',\ m) & \xrightarrow[\eta']{} & K(\bar{\pi}',\ n+1) \end{array}$$

où η et η' désignent les classes d'applications définies par ξ et ξ'.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur une généralisation du problème de Cauchy-Kowalewsky.* Note (*) de M. **Alphonse Haimovici**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les systèmes d'équations aux dérivées partielles

$$(1)\qquad \frac{\partial u_{\lambda_a}}{\partial t_a}=f_{\lambda_a}\left(t_b;\ x_j;\ u_\mu;\ \frac{\partial u_{\nu_b}}{\partial t_c};\ \frac{\partial u_\sigma}{\partial x_h}\right),$$

$$\left(\begin{array}{l} a,\ b,\ c=1,\ 2,\ \ldots,\ p;\ \lambda_a=k_{a-1}+1,\ \ldots,\ k_a,\ k_0=1,\ k_p=K,\\ j,\ h=1,\ 2,\ \ldots,\ q;\ \nu_b=k_{b-1}+1,\ \ldots,\ k_b,\ \mu,\ \sigma=1,\ 2,\ \ldots,\ K;\ b\neq c\end{array}\right)$$

(ne pas sommer par rapport à a)

dont les seconds membres sont des fonctions analytiques de tous leurs arguments dans un domaine donné V, contiennent comme cas particulier, les systèmes de Cauchy pour $p=1$.

Pour ces systèmes on peut démontrer un résultat généralisant le théorème de Cauchy-Kowalewsky. Pour plus de simplicité nous allons considérer seulement le cas $p=2$, $q=2$. Sous cette forme, le problème sera aussi une généralisation du problème de Goursat.

Soient : A. *f et g deux fonctions de neuf variables,* $x, y, z, u, v, p_2, p_3, q_1, q_3$ *analytiques dans* V :

$$V\left\{\begin{array}{l} |x-x_0|,\quad |y-y_0|,\quad |z-z_0|\leq\delta,\qquad |u-u_0|,\quad |v-v_0|\leq\beta,\\ |p_2-p_{20}|,\quad |p_3-p_{30}|,\quad |q_1-q_{10}|,\quad |q_3-q_{30}|\leq\gamma,\end{array}\right.$$

où

$$P_0(x_0y_0,\ z_0,\ p_{20},\ p_{30},\ q_{10},\ q_{30})\in R^9.$$

B. $\varphi(y,z)$, $\psi(x,z)$ *deux fonctions de deux variables, analytiques dans* V_1 *et* V_2 *respectivement*

$V_1:\ |y-y_0|,\ |z-z_0|\leq\delta;\qquad V_2:\ |x-x_0|,\ |z-z_0|\leq\beta,\qquad \varphi(0,z)=\psi(0,z);$

C. *si l'on pose*

$$(f_{u_y})_{P_0}=U_1,\qquad (f_{v_x})_{P_0}=V_1,\qquad (g_{u_y})_{P_0}=U_2,\qquad (g_{v_x})_{P_0}=V_2;$$
$$\Delta=1-U_2V_1,\qquad a=\Delta+U_1V_2,\qquad b=-U_1V_2,$$
$$U=\sup(|U_1|,|U_2|)\ V=\sup(|V_1|,|V_2|),$$

les deux racines ω_1 *et* ω_2 *de l'équation* $\omega^2-a\omega+b=0$ *satisfont à la condition*

$$\frac{\omega_1^{n+1}-\omega_2^{n+1}+\omega_1\omega_2(\omega_1^n-\omega_2^n)}{\omega_1-\omega_2}\neq 0,$$

quel que soit l'entier n, et

$$4UV\leq 1;$$

alors, le système

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l}\dfrac{\partial u}{\partial x}=f\left(x,\ y,\ z,\ u,\ v,\ \dfrac{\partial u}{\partial y},\ \dfrac{\partial u}{\partial z},\ \dfrac{\partial v}{\partial x},\ \dfrac{\partial v}{\partial z}\right),\\ \dfrac{\partial v}{\partial y}=g\left(x,\ y,\ z,\ u,\ v,\ \dfrac{\partial u}{\partial y},\ \dfrac{\partial u}{\partial z},\ \dfrac{\partial v}{\partial x},\ \dfrac{\partial v}{\partial z}\right),\end{array}\right.$$

admet une intégrale $u(x, y, z)$, $v(x, y, z)$ *analytique dans un voisinage de* (x_0, y_0, z_0) *et satisfaisant à*

$$u(x_0, y, z) = \varphi(y, z), \qquad v(x, y_0, z) = \psi(x, z). \tag{2}$$

En supposant l'intégrale existante, les coefficients des développements des fonctions u et v, en série de puissances de $x - x_0$, $y - y_0$, $z - z_0$ se trouvent à l'aide de certains systèmes d'équations linéaires, dont la solution existe et est unique comme suite de l'hypothèse C.

Pour démontrer la convergence des séries trouvées on ramène d'abord à zéro, à l'aide d'une transformation évidente, les quantités x_0, y_0, z_0, $\varphi(y, z)$, $\psi(x, z)$ et l'on considère le système

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial \bar{u}}{\partial x} = \dfrac{\partial \bar{v}}{\partial y} = F\left(x, y, z, \bar{u}, \bar{v}, \dfrac{\partial \bar{u}}{\partial x}, \dfrac{\partial \bar{u}}{\partial z}, \dfrac{\partial \bar{v}}{\partial y}, \dfrac{\partial \bar{v}}{\partial z}\right), \\ \qquad \bar{u}(0, y, z) = \bar{v}(x, 0, z) = 0, \end{array}\right. \tag{3}$$

où

$$F\left(x, y, z, \bar{u}, \bar{v}, \frac{\partial \bar{u}}{\partial x}, \frac{\partial \bar{u}}{\partial z}, \frac{\partial \bar{v}}{\partial y}, \frac{\partial \bar{v}}{\partial z}\right)$$
$$= \frac{M}{\left(1 - \frac{t}{\rho}\right)\left(1 - \frac{\bar{u}}{\sigma}\right)\left(1 - \frac{\bar{v}}{\sigma}\right)\left(1 - \frac{u_y}{\tau}\right)\left(1 - \frac{u_z}{\tau}\right)\left(1 - \frac{v_x}{\tau}\right)\left(-1 \frac{v_z}{\tau}\right)}$$
$$+ \left(U - \frac{M}{\tau}\right)\bar{u}_y + \left(V - \frac{M}{\tau}\right)\bar{v}_x,$$
$$t = \alpha(x + y) + z \qquad (\alpha \geqq 1,\ 0 < \rho \leqq \delta,\ 0 < \sigma \leqq \beta,\ 0 < \tau \leqq \gamma),$$

F étant une majorante de f et de g; dans les hypothèses où nous nous sommes placés, le système (3) admet une intégrale analytique qui est une majorante de l'intégrale du système (1)-(2).

(*) Séance du 19 juin 1961.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la généralisation de la notion de tenseur.* Note de M. **Nguyêndinhngoc**, présentée par M. René Garnier.

Application de la théorie des structures infinitésimales (3) à l'étude de certains aspects de la théorie des extenseurs (2), (4), (5); détermination de toutes les représentations linéaires irréductibles d'une extension inessentielle $E(L_n^1, R^p)$.

Nous supposons connus les résultats de (3) et les notations utilisées dans (8).

A. D'après (3) on peut considérer T_p^r comme un foncteur covariant de la catégorie des variétés différentiables (c'est-à-dire de classe C^∞) dans la catégorie des espaces fibrés différentiables. Ce foncteur a un certain nombre de propriétés (3), (9) : si G est un groupe de Lie, $T_p^r(G)$ est un groupe de Lie; si G opère différentiablement et effectivement sur F alors $T_p^r(G)$ opère de même manière sur $T_p^r(F)$.

D'autre part on peut vérifier que : si K est un sous-groupe normal de G, alors $T_p^r(K)$ est normal dans $i^*T_p^r(G)$, fibré induit sur K par l'injection canonique $i : K \to G$. Soit $e \to G' \to G \to G'' \to e$ une suite exacte de groupes de Lie, alors la suite $e \to T_p^r(G') \to i^*T_p^r(G) \to i^* \circ j^*(T_p^r(G'')) \to e$ est exacte.

Lemme 1. — *Soit* $E_q[X_n, F, G, H]$ *un espace fibré différentiable, alors en plus de la structure fibrée usuelle* (3) *de base* E, *et de la structure d'espace fibré différentiable de base* X_n, *de groupe* G_n^r *(3c), l'espace* $T_p^r(E)$ *admet encore une structure d'espace fibré différentiable* $T_p^r(E)[T_p^r(X_n), T_p^r(F), T_p^r(G), T_p^r(H)]$.

Conséquences. — 1. Soit une suite exacte d'espace fibrés vectoriels différentiables sur $X : e \to E' \to E \to E'' \to e$, la suite

$$e \to T_p^r(E') \to T_p^r(E) \to T_p^r(E'') \to e$$

est exacte. 2. Le foncteur T_p^r induit une application injective de $H^1(X, G)$ dans $H^1(T_p^r(X), T_p^r(G))$ et un homomorphisme injectif de $H^{n+1}(X, \pi_n(F))$ dans $H^{n+1}(T_p^r(X), \pi_n(T_p^r(G)))$. 3. Si le groupe structural de $E[X, F, G, H]$ peut être réduit à K alors le groupe structural de $T_p^r(E)[T_p^r(X), T_p^r(F)]$ peut être réduit à $T_p^r(K)$. 4. La grassmannienne $W_{n+k,k}$ étant l'espace classifiant du groupe orthogonal O_k, $T_p^r(W_{n+k,k})$ est le classifiant du groupe de Lie $T_p^r(O_k)$. 5. Si V est régulièrement plongé dans W alors $T_p^r(V)$ est régulièrement plongé dans $T_p^r(W)$; si W est une variété munie d'un feuilletage différentiable régulière de codimension q alors $T_p^r(W)$ est muni d'un feuilletage différentiable de codimension $q\,C_{p+r}^p$.

B. Définition 1. — On appelle prolongement L_n^r-tensoriel (3) tout espace fibré différentiable associé à $H^r(V_n)\,[V_n, L_n^r]$ par une représentation linéaire de L_n^r.

En particulier, un prolongement L_n^1-tensoriel est un prolongement tensoriel ordinaire (3).

DÉFINITION 2. — *a.* Appelons prolongement T_p^r-tensoriel de V_n tout espace fibré différentiable associé à $T_p^r(H^1(V_n))$ $[T_p^r(V_n), T_p^r(L_n^1)]$ par une représentation linéaire de $T_p^r(L_n^1)$. En particulier un prolongement T_p^0-tensoriel est un prolongement tensoriel ordinaire.

b. Appelons prolongement T_p^r-tensoriel jacobien de V_n tout espace fibré différentiable associé à $T_p^r(H^1(V_n) \otimes \Lambda^n V_n)$ par une représentation linéaire de $T_p^r(L_n^{1,1})$ où $L_n^{1,1}$ désigne la fibre de $H^1(V_n) \otimes \Lambda^n V_n$.

LEMME 2. — *a. Il existe un homomorphisme injectif canonique de* $T_p^r(L_n^1)$ *dans* L_N^1, $N = nC_{p+r}^p$, *l'image étant isomorphe à une extension inessentielle* $E(L_n^1, U)$, *où* U *est un groupe unipotent. On en déduit une injection canonique de* $T_p^r(H^1(V_n))$ *dans* $H^1(T_p^r(V_n))[T_p^r(V_n), L_N^1]$ *et tout espace fibré différentiable associé à* $H^1(T_p^r(V_n))$ *par une représentation linéaire de* L_N^1 *est aussi un prolongement* T_p^r*-tensoriel.*

b. Si E *est un prolongement tensoriel ordinaire de* V_n *alors* $T_p^r(E)$ *est un prolongement* T_p^r*-tensoriel de* V_n, *et* $T_p^r(E \otimes \Lambda^n V_n)$ *est un prolongement* T_p^r*-tensoriel jacobien de* V_n.

C. Considérons maintenant l'espace $J^r(m, n)$ des jets réguliers, ouvert partout dense de $L_{m,n}^r$. Pour $s \geq r$, c'est une orbite de $L_m^s \times L_n^s$, et de L_m^s si $n \leq m$, de L_n^s si $n \geq m$. Soit $L_m^{r+1}(n)$, $n \leq m$, le sous-groupe de L_m^{r+1} laissant invariant un jet de $J^r(m, n)$. Cet espace peut être considéré comme espace homogène $L_m^{r+1}/L_m^{r+1}(n)$. On peut vérifier que $L_m^{r+1}(n)$ est une extension inessentielle $E(L_{m-n}^1, E(R^{n(m-n)}, F))$ où F est un groupe résoluble, extension successive de groupes abéliens chacun isomorphe à un espace numérique. Si $m = n$ alors $L_m^{r+1}(m)$ est un groupe résoluble.

Considérons maintenant l'espace fibré différentiable ${}_\rho T_n^r(V_m)[V_m, J^r(m, n)]$ des n^r-vitesses régulières de V_m. Soit $\hat{T}$ son espace fibré le long des fibres. Nous avons la suite exacte $e \to \hat{T} \to T_1^1({}_\rho T_n^r(V_m)) \to P_r^*(T_1^1(V_m))$ où P_r désigne la projection de ${}_\rho T_n^r(V_m)$ sur V_m. D'après le théorème de transitivité des prolongements réguliers ([3a]) le groupe structural de $T_1^1({}_\rho T_n^r(V_m))$ peut être réduit à $L_m^{r+1}(n)$. Soit $P_n^{r+1}(V_m)$ l'espace fibré principal de base ${}_\rho T_n^r(V_m)$, de fibre $L_m^{r+1}(n)$.

DÉFINITION 3. — Appelons prolongement $L_m^{r+1}(n)$-tensoriel de V_m tout espace fibré différentiable associé à $P_n^{r+1}(V_m)$, par une représentation linéaire de $L_m^{r+1}(n)$.

D. Étant donnée la structure des groupes étudiés précédemment C. Ehresmann a posé le problème de trouver toutes leurs représentations linéaires. Un problème analogue a été examiné des points de vue différents par Bruhat ([1]), Mackey ([6]) et Mostow ([7]). En particulier nous avons le théorème suivant de F. Bruhat ([1b]) :

Si G *est une extension inessentielle* E(B, F), où B *est un groupe connexe et* F, *un groupe abélien ou résoluble connexe, alors pour toute représentation irréductible* σ *de dimension finie de* G, *il existe un caractère (non nécessairement unitaire)* λ *de* F, *et un seul, invariant par* B, *et une représentation irré-*

ductible ρ *de dimension finie de* B, *et une seule, telle que* $\sigma(bf) = \lambda(f)\,\rho(b)$, *où* $f \in \mathrm{F}$ *et* $b \in \mathrm{B}$. *Réciproquement si* λ *et* ρ *sont comme ci-dessus, alors la formule précédente définit une représentation irréductible* σ *de dimension finie de* G. *Si* B *n'est pas connexe, à une représentation irréductible* σ *de dimension finie de* G *correspondent un caractère* λ *de* F *dont le stabilisateur* B_λ *dans* B *est d'indice fini, et une représentation irréductible* ρ *de dimension finie de* B_λ *de telle sorte que* σ *soit la représentation induite par la représentation* $bf \to \rho(b)\,\lambda(f)$ *du sous-groupe* $\mathrm{G}_\lambda = \mathrm{B}_\lambda \mathrm{F}$.

Considérons maintenant le groupe L^2_{n+}, extension inessentielle $\mathrm{E}(\mathrm{L}^1_{n+}, \mathrm{R}^{n^2(n+1)/2})$ avec la loi de composition usuelle ([3]). Un calcul direct prouve que dans le groupe des caractères de $\mathrm{R}^{n^2(n+1)/2}$ qui est isomorphe à $\mathrm{C}^{n^2(n+1)/2}$, seule l'orbite triviale, l'origine, admet L^1_{n+} comme stabilisateur.

Proposition 1. — *Le groupe* L^2_{n+} *n'a pas d'autres représentations linéaires irréductibles de dimension finie que celles provenant de sa base* L^1_{n+}.

Considérons maintenant le groupe $\mathrm{T}^1_1(\mathrm{L}^1_{n+})$ qui admet un homomorphisme injectif canonique dans L^1_{2n+}, dont l'image est isomorphe à une extension inessentielle $\mathrm{E}(\mathrm{L}^1_{n+}, \mathrm{R}^{n^2})$. Les orbites en question sont les classes de conjugaison de $\mathrm{M}(n, \mathrm{C})$ suivant L^1_{n+}. Les seules orbites stabilisées par L^1_{n+} sont les matrices scalaires.

Proposition 2. — *Les représentations linéaires irréductibles de dimension finie de* $\mathrm{T}^1_1(\mathrm{L}^1_{n+})$ *sont de la forme* $\sigma(bf) = e^{\mathrm{Tr}(cf)}\,\rho(b)$, *où* $c \in \mathrm{C}$, $f \in \mathrm{R}^{n^2}$, $b \in \mathrm{L}^1_{n+}$ *et* $\rho(b)$, *une représentation linéaire irréductible de dimension finie de* L^1_{n+}.

Remarques. — 1. Dans les deux exemples précédents le problème posé ci-dessus se ramène à celui de trouver les représentations linéaires réductibles qui ne sont pas complètement réductibles. Un tel exemple pour L^2_{n+} est donné par les 2-covitesses ([3]). 2. Pour l'extensibilité de λ considérée ci-dessus on peut retrouver le même résultat en appliquant un résultat de Mostow ([7]). 3. On peut aussi définir des prolongements tensoriels en partant du groupe G^r_n considéré dans ([3c]). 4. Les éléments des prolongements T^r_p-tensoriels sont appelés extenseurs dans ([2]), ([4]), ([5]).

([1]) F. Bruhat : *a. Thèse*, Paris, 1955 (*Bull. Soc. math. Fr.*, 84, 1956, p. 97-205); *b.* Communication orale, juin 1961.

([2]) H. V. Craig, *Tensor*, nouv. série, 2, 1952, p. 27-35.

([3]) C. Ehresmann : *a. Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1081; *b. Coll. Int. de Géom. diff.*, Strasbourg, 1953, C. N. R. S., Paris; *c. Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1755; *d.* Cours professé à l'Institut Henri Poincaré, Paris, 1957-1961.

([4]) A. Kawaguchi, *Public. Math. Debrecen*, 7, fasc. 1-4, 1960, p. 257-276.

([5]) M. Kawaguchi : *a. Tensor*, nouv. série, 2, 1952, p. 99-101; *b. Ibid.*, 11, n° 1, 1961, p. 74-98.

([6]) G. W. Mackey, *Acta Math.*, 99, 1958, p. 265-311.

([7]) G. Mostow, *J. Amer. Math. Soc.*, 80, 1958, p. 335.

([8]) Nguyêndinhngoc : *a. Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3438; *b. Ibid.*, 251, 1960, p. 2453.

([9]) Y. Tashiro, *J. Okayama Univ.*, 1956, p. 99.

PLASTICITÉ. — *Théorèmes limites pour un matériau de Coulomb à dilatation non standardisée.* Note (*) de M. **Dragos Radenkovic**, présentée par M. Albert Caquot.

Notations. — Donnons-nous le critère d'écoulement d'un matériau rigide, parfaitement plastique, sous la forme

$$(1) \qquad f(\sigma_{ij}) = \mathcal{J}_2^{\frac{1}{2}} + \alpha \mathcal{J}_1 - K = 0,$$

où $\mathcal{J}_1 = \sigma_{kk}$, $\mathcal{J}_2 = (1/2)\,\sigma'_{ij}\,\sigma'_{ij}$ sont les deux invariants du tenseur des contraintes (exprimées ici en notation indicielle); α et K étant les constantes du matériau.

Nous introduisons le potentiel plastique du matériau sous la forme

$$(2) \qquad g(\sigma_{ij}) = \mathcal{J}_2^{\frac{1}{2}} + \beta \mathcal{J}_1 - \frac{\beta}{\alpha} K,$$

où $\beta < \alpha$ est une autre constante du matériau. Le tenseur $\dot{\varepsilon}_{ij}$ dont les composantes sont les vitesses des déformations, est donné par

$$\dot{\varepsilon}_{ij} = \lambda \frac{\partial g}{\partial \sigma_{ij}}.$$

L'équation $g(\sigma_{ij}) = 0$ représente un cône de révolution inférieur au cône $f(\sigma_{ij}) = 0$. La figure 1 illustre ces faits dans le cas de la déformation plane.

Nous appelons « standard » (ou bien « à dilatation standardisée ») le matériau caractérisé par la loi $f = g$ (c'est-à-dire par la relation $\alpha = \beta$).

1. Rappelons deux résultats établis relativement aux matériaux standards [*cf.* (1) et (2)] qu'on peut énoncer de la manière suivante (en supposant que la vitesse imposée à la surface du corps soit constante) :

a. La valeur de la charge limite donnée par un champ statiquement possible quelconque n'est pas supérieure à la charge limite réelle;

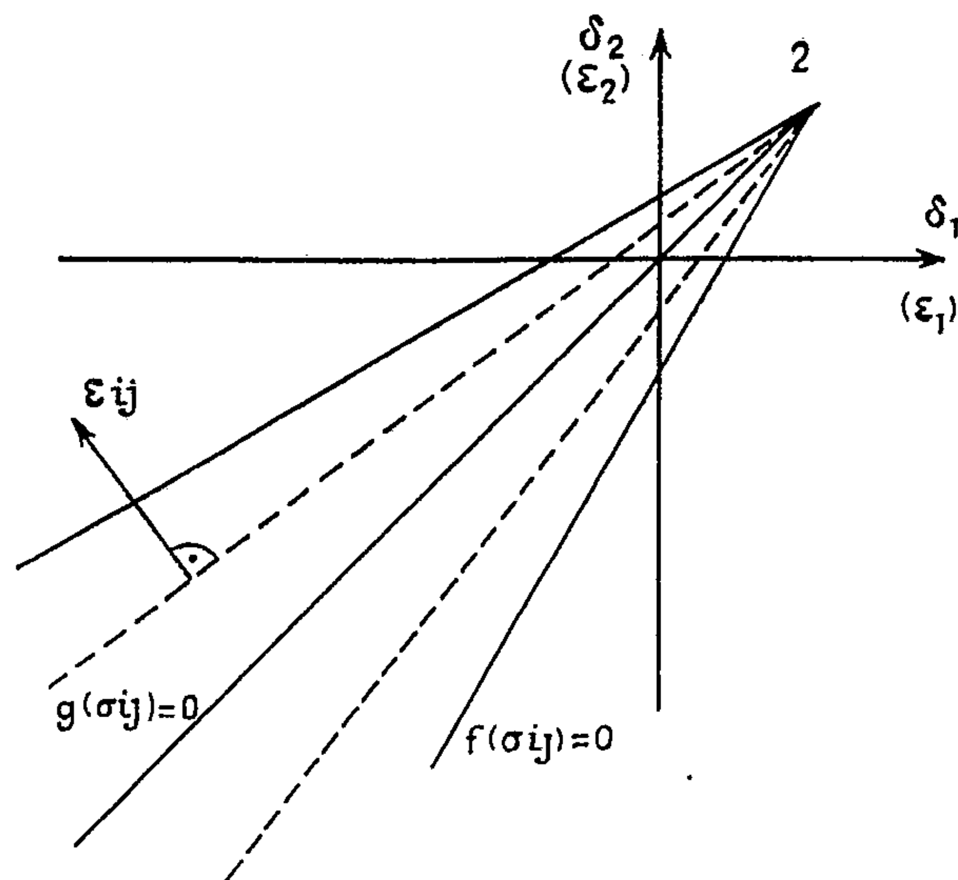
b. Tout champ de vitesses cinématiquement possible donne une valeur qui n'est pas inférieure à la charge limite réelle.

2. Nous nous proposons d'étendre, dans une certaine mesure, les résultats précédents aux matériaux M non standards ($f \neq g$). A cet effet, postulons l'existence d'une solution du problème de l'équilibre limite donné. Cette solution fournit évidemment un champ de contraintes statiquement possible pour un matériau standard F [à la limite d'écoulement $f(\sigma_{ij}) = 0$]. On vérifie, d'autre part, que le champ de vitesses du matériau M est cinématiquement possible pour le matériau standard G [à la limite d'écoulement $g(\sigma_{ij}) = 0$]. On peut alors établir les résultats ci-après :

1° Le champ de contraintes réel pour F donne la borne supérieure de la charge limite pour M;

2° Le champ de contraintes réel pour G donne la borne inférieure de la charge limite pour M.

On a ainsi un procédé permettant d'évaluer les bornes inférieure et supérieure de la charge limite de M, ce qui ne semble pas dépourvu d'intérêt dans les applications.



3. Notons que, contrairement aux résultats du paragraphe 1, on ne peut déduire de là une méthode permettant de calculer la charge limite de M par un procédé d'approximations utilisé par (1), (2) [comparer un résultat semblable en (3)] et de justifier, chemin faisant, l'énoncé d'unicité, du moins sans données supplémentaires. Toutefois il doit y avoir des cas (problèmes statiquement déterminés) où une charge limite unique pour M existe et est égale à celle de F.

On peut facilement étendre ces conclusions aux matériaux caractérisés par des lois différentes de (1) et (2).

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) R. Hill, *Phil. Mag.*, 12, 1951, p. 868.
(2) Drucker, Greenberg et Prager, *Quart. Appl. Math.*, 9, 1952, p. 381.
(3) D. C. Drucker, *J. Appl. Mech.*, 21, 1954, p. 71.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides de Grenoble.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude théorique de la stabilité de deux cheminées d'équilibre placées sur un canal d'amenée.* Note (*) de M. **Jacques Dat**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous appelons cheminée 1, celle située juste à l'amont des conduites forcées et, 2, la cheminée intermédiaire placée en un point du canal d'amenée, les notations affectées des indices 1 et 2 se rapportent respectivement à ces cheminées.

E_1 et E_2 représentent les énergies cinétiques au droit des cheminées respectives, les autres notations sont définies sur la figure ci-dessous.

L'équation des oscillations de la cheminée 1 s'écrit

$$\frac{L_1}{g}\frac{dW_1}{dt} + Z_1 - Z_2 + P_1 + E_1 - E_2 = 0, \qquad (1)$$

celle de la cheminée intermédiaire

$$\frac{L_2}{g}\frac{dW_2}{dt} + Z_2 + P_2 + E_2 = 0, \qquad (2)$$

d'autre part nous avons les équations

$$f_1 W_1 = F_1 V_1 + Q_c, \qquad (3)$$

$$f_2 W_2 = f_1 W_1 - Q_a + F_2 V_2, \qquad (4)$$

Q_a étant un débit d'apport éventuellement reçu par la cheminée intermédiaire :

$$X_1 = Z_1 + P_{10} + P_{20} + E_{10}, \qquad (5)$$

$$X_2 = Z_2 + P_{20} + E_{20}, \qquad (6)$$

$$H = H_0 - E_{10} + X_1 + E_1. \qquad (7)$$

L'indice o indique qu'il s'agit des grandeurs en régime permanent.

L'équation (2) peut s'écrire en grandeurs relatives et en considérant les accroissements à partir de la position d'équilibre :

$$(8)\qquad C_{21}\frac{d\Delta q_{g2}}{dt}+x_2+2(p_{20}+e_{20})\,\Delta q_{g2}=0\qquad\left(C_{21}=\frac{L_2 Q_0}{g f_2 H_0}\right),$$

l'équation (4) donne de même :

$$(9)\qquad \Delta q_{g2}=C_{12}\frac{dx_1}{dt}+C_{22}\frac{dx_2}{dt}+\Delta q_c\qquad\left(C_{12}=\frac{F_1 H_0}{Q_0},\ C_{22}=\frac{F_2 H_0}{Q_0}\right)$$

et l'équation (1)

$$(10)\quad C_{11}\frac{d\Delta q_{g1}}{dt}+x_1-x_2+2(p_{10}+e_{10})\,\Delta q_{g1}-2\,e_{20}\,\Delta q_{g2}=0\qquad\left(C_{11}=\frac{L_1 Q_0}{g f_1 H_0}\right),$$

l'équation (3) donne

$$(11)\qquad \Delta q_{g1}=C_{12}\frac{dx_1}{dt}+\Delta q_c,$$

(11) et (9) portées dans (10) donnent après transformations de Laplace :

$$(12)\qquad [C_{11}C_{12}s^2+2(p_{10}+e_{10})C_{12}s+1]x_1^*$$
$$+[C_{11}s+2(p_{10}+e_{10}-e_{20})]\,\Delta q_c^*-[2\,e_{20}\,C_{22}s+1]\,x_2^*=0.$$

Compte tenu de (9), (8) donne de même

$$(13)\quad [C_{21}C_{12}\,s^2+2(p_{20}+e_{20})C_{12}s]x_1^*$$
$$+[C_{21}C_{22}s^2+2(p_{20}+e_{20})\,C_{22}s+1]x_2^*+[C_{21}s+2(p_{20}+e_{20})]\,\Delta q_c^*=0$$

et finalement compte tenu de (7) et de (9), (10) donne

$$14)\qquad C_{11}s+2(p_{10}+e_{10})]\,\Delta h^*-[(C_{11}+2\,e_{10}\,e_{20}\,C_{22})s+2p_{10}]x_1^*$$
$$-[2\,e_{10}\,e_{20}\,C_{22}s-e_{10}]x_2^*-2\,e_{10}\,e_{20}\,\Delta q_c^*=0.$$

La fonction de transfert de l'ensemble galerie d'amenée-cheminée d'équilibre se définit par

$$G_{ch}=\frac{\Delta h^*}{\Delta q_c^*},$$

pour obtenir G_{ch} il suffit d'éliminer x_1^* et x_2^* entre les équations (12), (13) et (14).

L'équation caractéristique

$$(15)\qquad G_{ch}+1=0$$

permet à l'aide du critère de Routh d'étudier les conditions de stabilité.

En négligeant l'énergie cinétique au droit des cheminées, les équations (12), (13) et (14) se réduisent à

$$(C_{11}C_{12}s^2+2p_{10}C_{12}s+1)x_1^*-x_2^*+(C_{11}s+2p_{10})\,\Delta q_c^*=0,$$
$$(C_{21}C_{12}s^2+2p_{20}C_{12}s)x_1^*+[C_{21}C_{22}s^2+2p_{20}C_{22}s+1]x_2^*+(C_{21}s+2p_{20})\,\Delta q_c^*=0,$$
$$\Delta h^*=x_1^*,$$

il est alors très aisé d'éliminer x_1^* et x_2^* et d'obtenir

$$(16)\qquad G_{ch}=\frac{(C_{11}C_{22}s^2+2p_{20}C_{22}s+1)(C_{11}s+2p_{10})+C_{21}s+2p_{20}}{C_{21}C_{12}s^2+2p_{20}C_{12}s+(C_{21}C_{22}s^2+2p_{20}C_{22}s+1)(C_{11}C_{12}s^2+2p_{10}C_{12}s+1)},$$

l'équation caractéristique est alors de la forme

$$\alpha_0 s^4 + \alpha_1 s^3 + \alpha_2 s^2 + \alpha_3 s + \alpha_4 = 0,$$

avec

$$\alpha_0 = C_{11} C_{12} C_{21} C_{22},$$
$$\alpha_1 = 2p_{20} C_{22} C_{11} C_{12} + (2p_{10} C_{12} - C_{11}) C_{21} C_{22},$$
$$\alpha_2 = 2p_{20} C_{22} (2p_{10} C_{12} - C_{11}) + C_{12}(C_{11} + C_{21}) + C_{21} C_{22}(1 - 2p_{10}),$$
$$\alpha_3 = 2p_{10} C_{12} - C_{11} + (1 - 2p_{10}) 2p_{20} C_{22} + 2p_{20} C_{12} - C_{21},$$
$$\alpha_4 = 1 - 2p_{10} - 2p_{20},$$

l'installation sera stable si

$$\alpha_0 > 0, \quad \alpha_1 > 0, \quad \alpha_2 > 0, \quad \alpha_3 > 0, \quad \alpha_4 > 0,$$

(17) $$\alpha_1(\alpha_2\alpha_3 - \alpha_1\alpha_4) - \alpha_3^2\alpha_0 > 0;$$

α_0 est essentiellement positif;
α_4 est positif en pratique.

On démontre également que α_2 est toujours positif en pratique, la condition $\alpha_1 > 0$ donne

(18) $$F_1 \geq \frac{Q_0^2}{2gH_0} \frac{1}{\dfrac{P_{20} f_2}{L_2} + \dfrac{P_{10} f_1}{L_1}},$$

la condition $\alpha_3 > 0$ donne

(19) $$F_2 \geq \frac{1}{P_{20}\left(1 - \dfrac{2p_{10}}{H_0}\right)} \left[\frac{Q_0^2}{2gH_0}\left(\frac{L_1}{f_1} + \frac{L_2}{f_2}\right) - (P_{10} + P_{20})F_1\right].$$

La condition (18) n'est pas suffisante; en effet si $\alpha_1 \to 0$ le premier membre de la condition (17) devient négatif.

Donc pour que la stabilité de l'installation soit assurée il suffit de choisir une section F_1 satisfaisant la condition (18) et en déduire une section F_2 satisfaisant à (19), les deux valeurs F_1 et F_2 sont correctes, si, portées dans la condition (17) celle-ci se trouve vérifiée. Si cette condition n'était pas remplie, il suffirait de choisir un autre groupe de valeur F_1 et F_2.

(*) Séance du 19 juin 1961.

HYDRAULIQUE. — *Étude des phénomènes pneumatiques provoqués par la propagation d'intumescence dans une galerie de fuite d'usine hydro-électrique souterraine.* Note (*) de M. **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions montré que l'onde de choc dans l'air à l'aval d'une intumescence pouvait être schématiquement représentée par le système d'équation

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial h}{\partial t} + u\dfrac{\partial h}{\partial x} + \gamma H_0\left(\dfrac{\partial u}{\partial x} + \dfrac{u}{S}\dfrac{dS}{dx}\right) = 0, \\ \dfrac{\partial u}{\partial t} + u\dfrac{\partial u}{\partial x} + Cu\,|u| = -g\dfrac{\partial h}{\partial x}, \end{cases}$$

avec

h, pression exprimée en hauteur d'air;
u, vitesse des molécules fluides;
S, section mouillée par l'air;
C, coefficient de perte de charge.

En utilisant les valeurs réduites $u' = u/a$ (nombre de Mach), $z = h/\gamma H_0$ pression relative, $x' = x/L$.

Les équations deviennent en valeurs adimensionnelles :

$$(2)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial z}{\partial t'} + u'\dfrac{\partial z}{\partial x'} + \dfrac{\partial u'}{\partial x'} + u'\dfrac{d\,\mathrm{Log}S}{dx'} = 0, \\ \dfrac{\partial z}{dx'} + \dfrac{\partial u}{\partial t'} + u'\dfrac{\partial u'}{\partial x'} + CLu'\,|u| = 0. \end{cases}$$

Pour linéariser complètement les équations, il faut admettre les hypothèses suivantes : 1° $u(\partial f/\partial x)$ est négligeable devant $\partial f/\partial t$, soit $u \ll 1$; 2° $d\,\mathrm{Log}/dx = \mathrm{Cte}$; 3° Le terme afférent aux pertes de charge varie linéairement avec u, soit $CLu = 2\mu$.

Moyennant ces hypothèses, la solution du système aux dérivées partielles :

$$(3)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial z}{\partial t} + \dfrac{\partial u}{\partial x} + \sigma u = 0, \\ \dfrac{\partial z}{\partial x} + \dfrac{\partial u}{\partial t} + CLu_0 u = 0, \end{cases}$$

peut être obtenue à l'aide du calcul opérationnel : Soient U (p) et Z (p) les images des fonctions U (t) et Z (t) données par la transformation de Laplace.

En éliminant Z, on obtient à partir du système (3)

$$\frac{d^2 U}{dx^2} + \sigma\frac{dU}{dx} - p(p + 2\mu)\,U = 0$$

dont la solution est $U = e^{-\nu x}(A\cos\lambda x + B\sin\lambda x)$ avec

$$2\nu = \sigma,\qquad p(p + 2\mu) = -\lambda_0^2,\qquad \lambda^2 = \lambda_0^2 - \nu^2.$$

En tenant compte des conditions aux limites $u = u_0$ pour $x = x_0$ et $z = 0$ pour $x = 1$, l'image U (p) de la solution cherchée $u(t)$ est

$$\mathrm{U}(p) = \frac{u_0}{p} e^{-\nu s} \frac{\cos[\lambda(\mathrm{L}_1 - \mathrm{S}) - \varphi]}{\cos(\lambda \mathrm{L}_1 - \varphi)}.$$

avec

$$\mathrm{S} = x - x_0, \qquad \mathrm{L}_1 = \mathrm{L} - x_0, \qquad \frac{\nu}{\lambda} = \mathrm{tg}\,\varphi.$$

Le théorème de l'inversion de Mellin-Fourier permet d'obtenir l'original

$$u(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{(\mathrm{C})} e^{pt}\,\mathrm{U}(p)\,dp.$$

L'intégrale ci-dessus étant prise le long du contour de Bromwich, le résidu au pôle $p = 0$ est $\mathrm{R}_0 = u_0 e^{-\sigma s}$, les autres pôles de la fonction $\mathrm{U}(p)$ sont donnés par l'équation

$$\cos(\lambda \mathrm{L}_1 - \varphi) = 0, \qquad \text{soit} \quad (\lambda \mathrm{L}_1 - \varphi) = (2k+1)\frac{\pi}{2}.$$

Les racines λ_k de l'équation

$$\lambda \mathrm{L}_1 + \mathrm{Arctg}\frac{\nu}{\lambda} = (k+1)\frac{\pi}{2}$$

peuvent être déterminées par itération à partir d'une première approximation

$$\lambda_k^{(0)} = \frac{2k+1}{\mathrm{L}_1}\frac{\pi}{2} + \frac{\nu}{(2k+1)\dfrac{\pi}{2}}.$$

Les pôles p_k de U (p) sont racines de l'équation

$$\lambda_k^2 = -p(p+2\mu) - \nu^2,$$

soit $p = -\mu \pm i\omega$, en posant $\omega = \sqrt{\nu_k^2 + \lambda^2 - \mu^2}$.

Nous supposerons ω réel, c'est-à-dire $\lambda_k^2 + \nu^2 > \mu^2$. Le résidu est donné par la relation

$$\mathrm{R}_k = \frac{u_0 e^{-\lambda x} e^{p_x t} \cos\lambda_k(\mathrm{L}_1 - s)}{p_k\left[\dfrac{d}{dp}\cos(\lambda_k \mathrm{L}_1 - \varphi_k)\right]_{pk}}.$$

En groupant les valeurs des résidus correspondants aux valeurs conjuguées p_k et p_k afférentes à λ_k; il vient

$$\mathrm{R}_k + \mathrm{R}_{\bar{k}} = -\frac{2u_0 e^{-(\nu_s + \mu t)}}{\mathrm{L}_1\lambda + \dfrac{\lambda\nu}{\nu^2+\lambda^2}} \frac{\sin\lambda_s}{1 + \dfrac{\nu^2}{\lambda^2}} \frac{\cos(\omega t - \psi)}{\cos\psi} \qquad \text{avec} \quad \mathrm{tg}\,\psi = \frac{\mu}{\omega}.$$

L'expression de la vitesse u des molécules d'air est donc

$$\frac{u}{u_0} = e^{-2\nu(x-x_0)} e^{-\mu t - \nu(x-x_0)} \left\{ \sum_{k=-1}^{\infty} \frac{\sin\lambda_k(x-x_0)\cos(\omega_k t - \psi_k)}{\left[\mathrm{L}_1\lambda\left(1 + \dfrac{\nu^2}{\lambda^2}\right) + \dfrac{\nu}{\lambda}\right]\cos\psi_k} \right\}.$$

L'expression de la pression peut être obtenue soit en portant la valeur $u(t, x)$ dans les équations fondamentales soit en utilisant encore le même procédé du calcul opérationnel.

Tous calculs effectués, on trouve

$$\frac{z}{u_0} = \frac{2\mu}{\sigma}(e^{-\sigma_s} e^{-\sigma L_1}) + \sum_{k=-1}^{\infty} C\, e^{-\mu t - \nu(x - x_0)} \cos[\lambda(x - x_0) - \varphi] \sin(\omega t - 2\psi),$$

avec

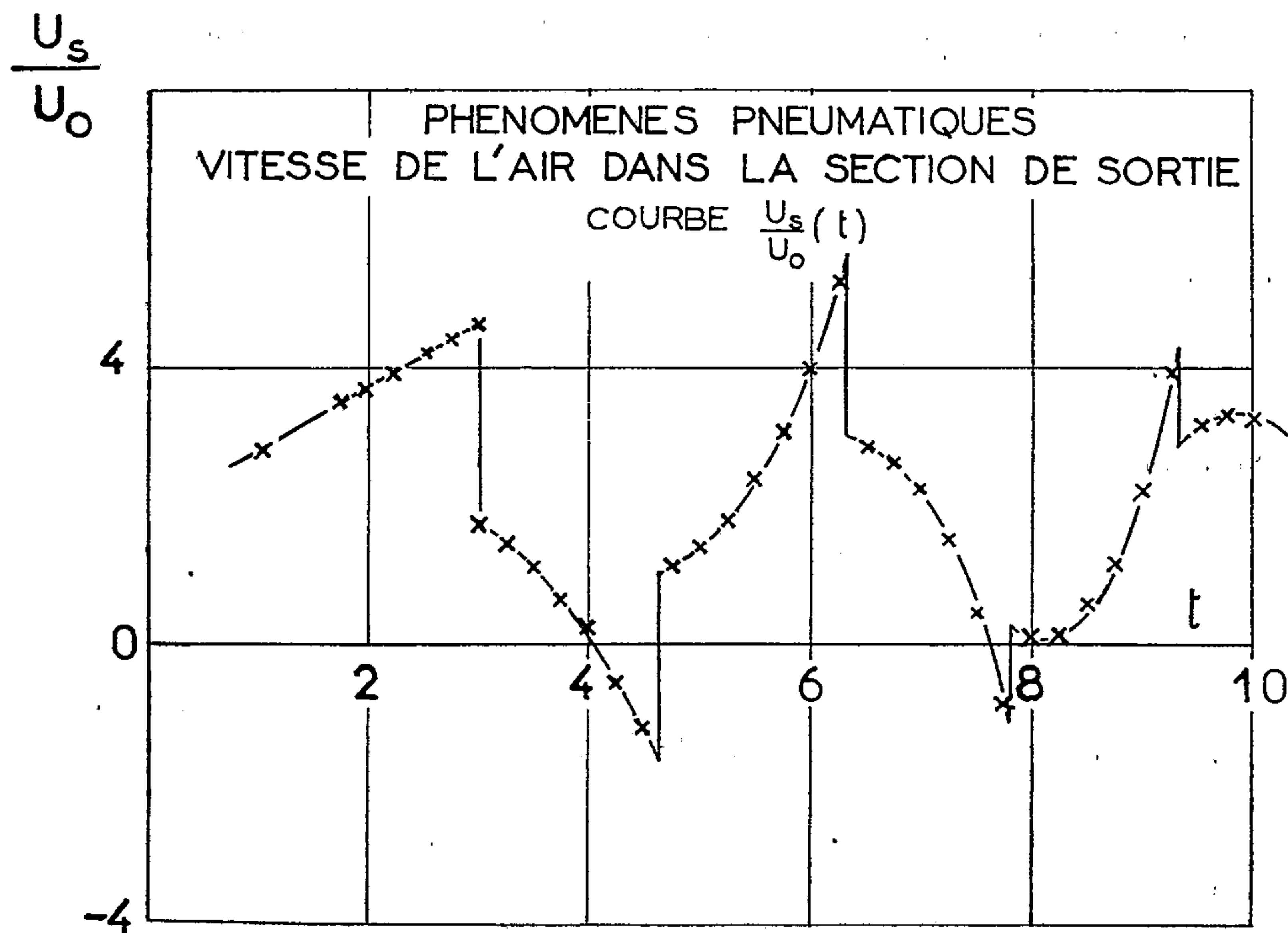
$$C = \frac{2}{L_1 \lambda\left(1 + \frac{\nu^2}{\lambda^2}\right) + \frac{\nu}{\lambda}} \frac{1}{\cos\psi}.$$

Le fondamental des séries ci-dessus disparaît si $\nu L_1 < -1$ ou si $\lambda^2 + \nu^2 - \mu^2 < 0$.

Dans ce dernier cas, les pôles p_k sont réels.

Pratiquement les valeurs de μ qui ont un sens physique ne permettent que l'extinction du fondamental. La détermination de u et z à l'aide des expressions ci-dessus nécessite un calcul long et laborieux de séries non rapidement convergentes.

Aussi avons nous mis au point un programme de calcul automatique utilisant un ordinateur I. B. M. 650.



La figure donne un exemple des résultats obtenus.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2718.

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Étude du spectre continu solaire : recherche systématique des écarts à l'équilibre thermodynamique local.* Note (*) de M[lle] **Yvette Cuny**, présentée par M. André Danjon.

Le but de cette étude est de rechercher l'influence des écarts à l'E. T. L. (équilibre thermodynamique local) de l'hydrogène atomique sur le spectre continu solaire. Nous avons considéré (cas 1) un atome à deux niveaux et un continuum (13,54 V) et (cas 2) un atome à trois niveaux et un continuum. L'équation d'équilibre statistique pour le niveau j est

$$(b_j - 1)\,C_j + \Sigma(b_j - b_k)\,C_{jk} + \Sigma(\pm 1)\,b_j B_{jk}\delta_{jk} = \mathcal{L}_{2j} - b_j \mathcal{L}_{1j}$$

(signe + pour $k > j$; signe — pour $k < j$).

Les notations sont celles utilisées habituellement (¹). L'équation du niveau j donne, multiplié par $e^{\chi_j} g_j b_j$ le bilan des transitions effectuées par seconde, par atome de niveau d'excitation j. Nous avons admis qu'il y a équilibre des transitions radiatives dans les raies et le continuum de Lyman (¹).

Les termes de collisions ont été calculés, à partir des valeurs de sections de choc adoptéss par Thomas et Pottasch (¹). Les termes de photoionisation :

$$\mathcal{L}_{1j} = k_j \int_{\nu_0}^{\infty} \frac{c^2}{2h\nu^3}\,\bar{I}_\nu \frac{d\nu}{\nu}$$

ont été calculés à partir du modèle compilé par J.-C. Pecker et F. Praderie [cité dans (²)], supposé, en première approximation, en E. T. L. L'intensité moyenne $\bar{I}$ a été calculée pour une série de longueurs d'onde des continuums de Balmer et de Paschen par la méthode de Cayrel, à l'aide d'un programme établi pour 650 I. B. M. par S. Dumont. Ce programme est valable pour un modèle sans chromosphère. Nous avons donc posé $\tau = 0$ au point où la température est minimale (soit en un point $\tau_{5000} = 5{,}6.10^{-3}$). L'influence de la chromosphère est négligeable sur la valeur de $\bar{I}$ dans la photosphère (influence tout au plus égale à la précision de la méthode de calcul), et dans la chromosphère, on peut considérer que $\bar{I}$ a une valeur constante. Les modèles T (τ_λ) ont été calculés pour les différentes longueurs d'onde à partir du modèle T (τ_{5000}) à l'aide des tables de Vitense.

Les termes $\mathcal{L}_{1j}$, $\mathcal{L}_{2j}$, C_{23} sont de l'ordre de grandeur de 10^8. Tous les autres termes sont inférieurs ou égaux à 10^6, donc négligeables. On obtient donc

(cas 1)

$$(1)\qquad \begin{cases} b_1 = b_2, \\ b_2 = \dfrac{\mathcal{L}_{22}}{\mathcal{L}_{12}}; \end{cases}$$

(cas 2)

$$
(2)\quad
\left\{
\begin{aligned}
b'_1 = b'_2 &= \frac{\mathcal{L}_{22}}{\mathcal{L}_{12}}\,
\frac{1+\dfrac{\mathcal{L}_{23}}{\mathcal{L}_{13}}(C_{23}+B_{32}\delta_{23})\left[\dfrac{1}{\mathcal{L}_{22}}+\dfrac{1}{\mathcal{L}_{23}}\right]}{1+C_{23}\left(\dfrac{1}{\mathcal{L}_{13}}+\dfrac{1}{\mathcal{L}_{12}}\right)+\dfrac{B_{23}\delta_{23}}{\mathcal{L}_{13}}},\\
b'_3 &= \frac{\mathcal{L}_{23}}{\mathcal{L}_{13}}\,
\frac{1+\dfrac{\mathcal{L}_{22}}{\mathcal{L}_{12}}C_{23}\left[\dfrac{1}{\mathcal{L}_{22}}+\dfrac{1}{\mathcal{L}_{23}}\right]}{1+C_{23}\left(\dfrac{1}{\mathcal{L}_{13}}+\dfrac{1}{\mathcal{L}_{12}}\right)+\dfrac{B_{23}\delta_{23}}{\mathcal{L}_{13}}}.
\end{aligned}
\right.
$$

En première approximation, nous avons calculé b'_2 et b'_3 (*fig.* 1) en supposant δ_{23} nul. A la profondeur optique continue $\tau_{5000} = 0{,}4$, $\Delta\tau_{\mu\alpha} = 1$ au centre de la raie correspond à $\Delta T = 1^{\circ}K$, ce qui justifie l'hypothèse faite. Les écarts à l'E. T. L. ont été déterminés pour toute une série de profondeurs correspondant à $\Delta T = 100^{\circ}K$.

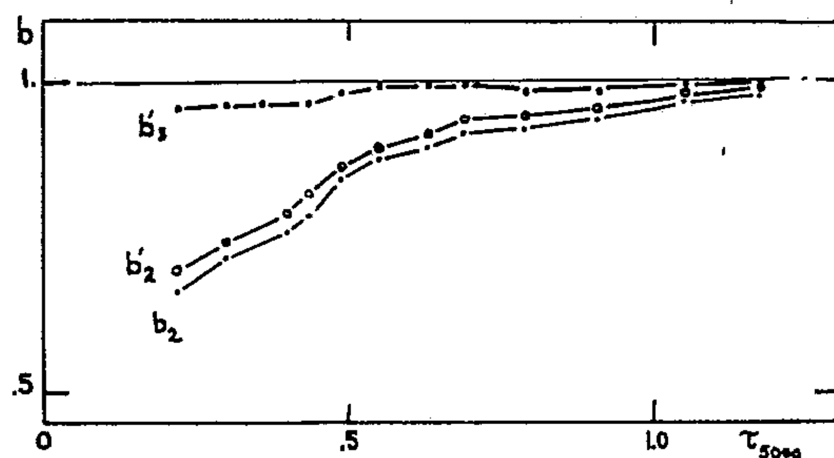


Fig. 1.

En fait, $b'_2 \neq b_2$, car le deuxième facteur du produit donnant b'_2 est très voisin de l'unité. La valeur de b'_2 est donc déterminée par le champ de rayonnement du continuum de Balmer (*fig.* 2).

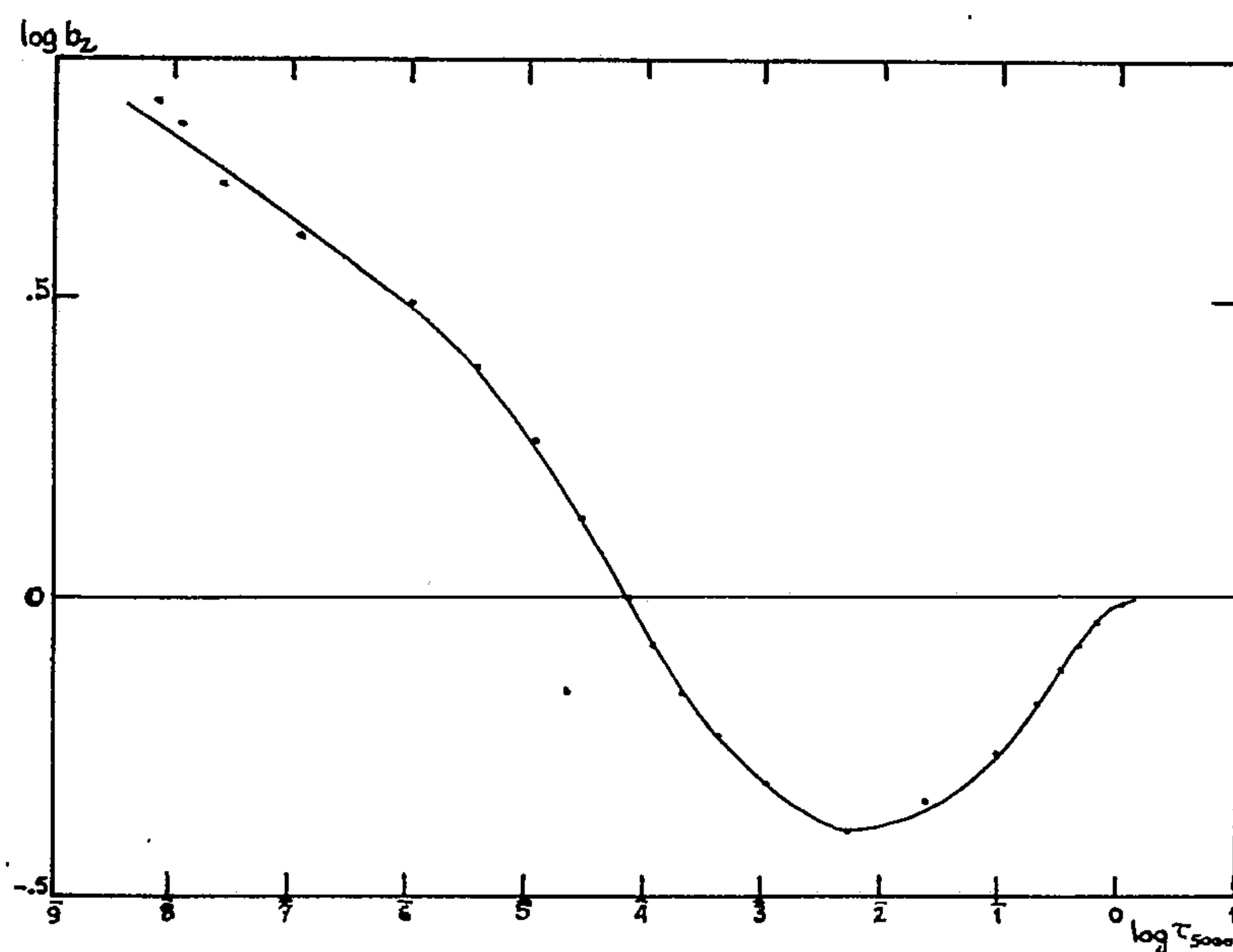


Fig. 2.

Nous avons ensuite cherché à déterminer δ_{23}. Le facteur B_{23} étant de l'ordre de 3.10^{10}, le terme $b_3 B_{32} \delta_{23}$ est négligeable si $\delta \leq 10^{-4}$. Les équations (2) donnent, à une certaine profondeur :

$$\frac{b'_2}{b'_3} - C = H\delta_{23} \qquad \left[C = \frac{b'_2}{b'_3}(\delta_{23} = 0), \text{ H est de l'ordre de } 10^{-2}\right].$$

On voit donc quelle est l'influence de la valeur de δ_{23} sur la solution obtenue.

On a

$$\delta_{23} = 1 - \frac{\int \bar{I}_\nu \varphi_\nu \, d\nu}{S}.$$

On pose

$$S(t_\nu) = S(\tau_\nu) + \Delta S.$$

D'où

$$\int_0^\infty \bar{I}_\nu \varphi_\nu \, d_\nu = S(\tau_\nu) + \int_0^\infty \left[\frac{1}{2}\int_0^\infty \Delta S \, E_1 \, |t_\nu - \tau_\nu| \, dt_\nu\right] \varphi_\nu \, d\nu,$$

$$\delta_{23} = -\frac{1}{S}\int C_\nu \varphi_\nu \, d\nu$$

si l'on pose

$$C_\nu = \frac{1}{2}\int_0^\infty \Delta S \, E_1 \, |t_1 - \tau_\nu| \, dt_\nu.$$

Le facteur C_ν a été calculé avec la solution $S(\tau_\nu)$ obtenue pour $\delta_{23} = 0$, en admettant au voisinage du point τ_ν un développement parabolique pour S. La quantité δ_{23} a été calculée par la méthode de Gauss (trois points) en admettant pour φ_ν un profil Doppler. Pour $\tau_{5000} > 0,2$, le terme en δ_{23} est négligeable.

Nous nous proposons de poursuivre les calculs numériques à des profondeurs optiques inférieures à 0,2. Il serait certainement préférable de prendre pour φ_ν un profil non Doppler. Nous envisagerons ensuite le cas d'un atome à 4,5, ... niveaux, ce qui pourra modifier les résultats précédents, principalement ceux relatifs à b'_3.

Avec les résultats obtenus pour b'_2 et b'_3, nous avons calculé l'intensité I émise par le Soleil au voisinage de la discontinuité de Balmer, en supposant les autres absorbants en E. T. L. : L'influence des écarts à l'E. T. L. sur I est négligeable, car l'absorption par l'hydrogène neutre est importante en profondeur, là où les écarts à l'E. T. L. sont faibles. Nous envisageons d'étudier les écarts à l'E. T. L. des autres absorbants, en particulier de l'ion négatif hydrogène.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) Pottasch et Thomas, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 941.

(2) Lefèvre et Pecker, *Ann. Astr.*, 24, 1961, p. 3.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Influence du carbone sur l'ionisation dans les atmosphères stellaires.* Note (*) de Mme **Françoise Praderie**, présentée par M. André Danjon.

Le carbone, représentatif des éléments légers (C, N, O), pourrait avoir une abondance plus grande que celle admise classiquement dans l'atmosphère d'étoiles particulières ainsi que le suggère Van Regemorter [1].

Le rôle du carbone est double :

— contribution à l'opacité continue, principalement dans l'ultraviolet;

— modification de l'ionisation, c'est-à-dire de la relation entre la pression totale du gaz p et la pression électronique p_e.

1. On a étudié d'abord l'ionisation dans une atmosphère constituée d'hydrogène, de carbone et d'un métal moyen (on a assimilé à celui-ci le magnésium, dont le potentiel de première ionisation est 7,644 V).

On considère deux abondances de carbone :

— la valeur classique : $\zeta_c = 10^{-4}$;

— une valeur élevée : $\zeta_c = 10^{-2}$ [d'après [1]];

où l'abondance relative ζ_i est définie par

$$\zeta_i = \frac{N_i}{N};$$

N_i, nombre d'atomes et d'ions i par unité de volume;
N, nombre total d'atomes et d'ions par unité de volume.

On prend, d'autre part, $\zeta_M = 10^{-4}$ pour les métaux; par suite l'abondance relative d'hydrogène est $\zeta_H = 1 - \zeta_c - \zeta_M$.

Il est tenu compte d'une seule ionisation du métal, tandis que pour le carbone on considère la première et la deuxième. En fait, cette seconde ionisation du carbone n'intervient qu'aux hautes températures ($\theta < 0,4$) et pour des pressions électroniques ni trop fortes ni trop faibles, ainsi que le montrent les tables d'ionisation de de Jager et Neven [2]. Cette étude n'étant qu'une première approche, on a calculé le degré d'ionisation x (nombre total d'électrons fournis en moyenne par noyau atomique) à l'aide de la formule de Saha valable en E. T. L. (Équilibre thermodynamique local).

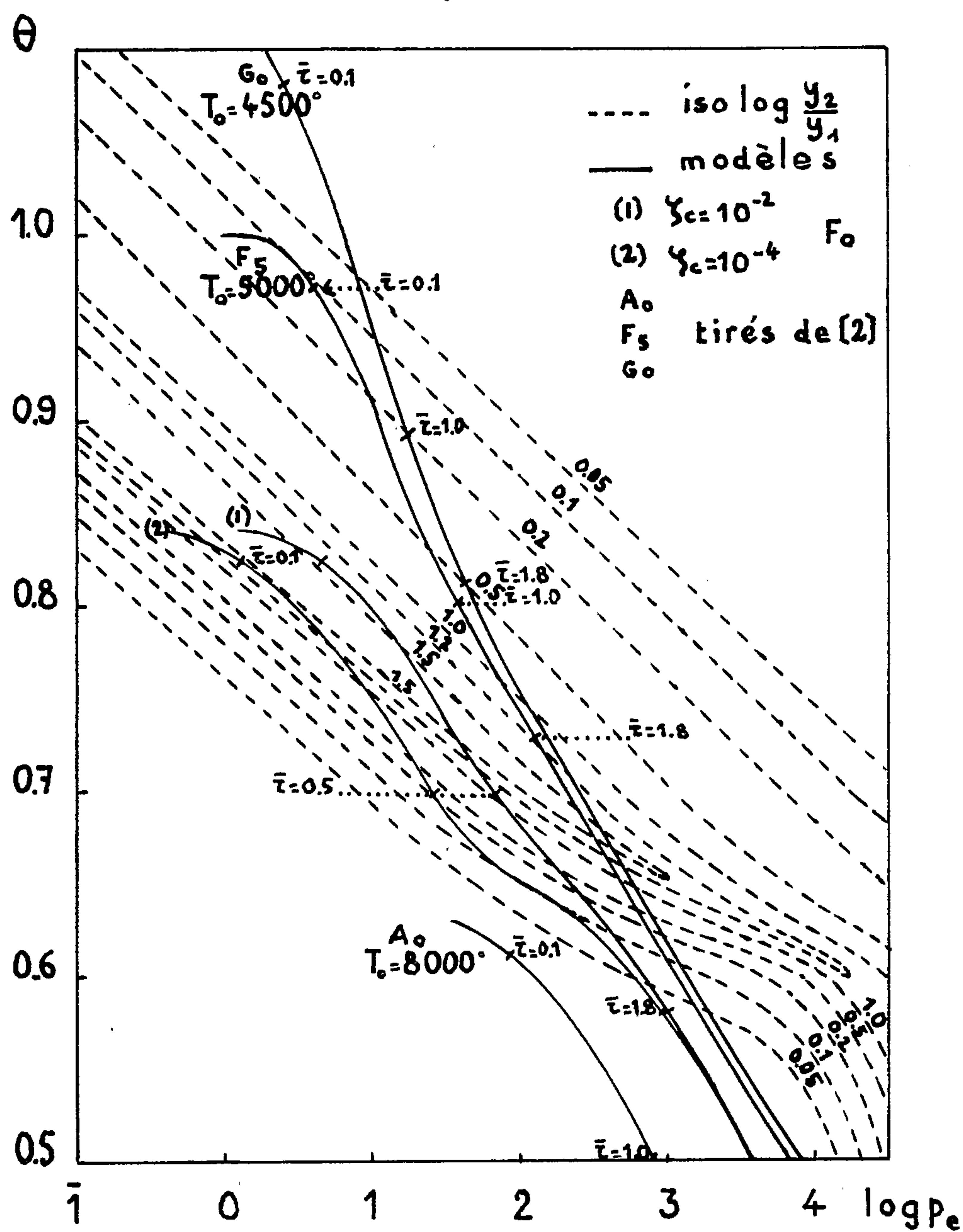
Pour $\zeta_c = 10^{-2}$, on a calculé $p/p_e = y_1$.

Pour $\zeta_c = 10^{-4}$, on a calculé $p/p_e = y_2$, en fonction de θ et $\log p_e$.

On a ainsi remarqué que, pour un même couple (θ, $\log p_e$), l'intervention de l'ionisation du carbone réduit d'autant plus y que ζ_c est plus grand. Ceci peut être prévu qualitativement et quantitativement.

2. La figure montre les courbes isolog y_2/y_1 en fonction de θ et $\log p_e$. Il existe une bande où

$$\log \frac{y_2}{y_1} > 1{,}5,$$



c'est-à-dire que le rapport p/p_e peut, de l'une à l'autre des abondances de carbone considérées, *varier de plus d'un facteur* 30. On a placé, dans le même plan, deux modèles d'étoiles F_0 ($\theta_0 = 0{,}84$, $\log g = 4$) calculés dans le cas gris avec la loi

$$T^4 = \frac{3}{4} T_e^4 [\bar{\tau} + q(\bar{\tau})]$$

et en adoptant le coefficient d'absorption moyen de Vitense (³) pour résoudre l'équation d'équilibre hydrostatique. Mais pour obtenir la pression électronique dans ces atmosphères, on a fait usage des fonctions d'ionisation précédemment calculées.

Ces deux modèles diffèrent pour $\bar{\tau} < 2$, *et principalement dans la région où se forment les raies.* Le modèle à forte abondance de carbone traverse les zones où précisément l'influence du carbone sur l'ionisation est la plus importante. A profondeur optique égale (c'est-à-dire pour le même θ) $\Delta \log p_e$ *atteint* 0,5, ce qui est un effet assez grand. Au contraire, pour $\bar{\tau} > 2$, les deux modèles coïncident.

On a montré par un calcul élémentaire qu'on ne peut assimiler simplement cet effet d'abondance sur l'ionisation à un effet de gravité ou de température superficielle qui rendrait compte de la même variation de p_e, à $\bar{\tau}$ égale, dans une atmosphère de composition normale. Cependant, en plaçant sur le même graphique des modèles d'étoiles naines A_0, F_5, et G_0 tirés de de Jager et Neven (²) (abondances classiques), on voit que *la sensibilité du rapport* p/p_e *à l'abondance de carbone est maximale pour les étoiles* F.

Ceci suggère que dans l'étude d'étoiles F particulières (étoiles à raies métalliques, étoiles sous-naines, etc.), le carbone ne devrait pas être négligé. Le calcul de raies de cet élément doit permettre de calculer son abondance pour ces étoiles particulières.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(¹) VAN REGEMORTER, *Ann. Astr.*, 22, 1959, p. 681.

(²) DE JAGER et NEVEN, *Rech. Obs. Utrecht*, 13, 1957.

(³) VITENSE, *in* UNSÖLD, *Physik der Sternatmosphären.*

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Quelques remarques sur la détermination de l'intensité de l'aile d'une raie d'absorption forte.* Note (*) de M. **Frans van't Veer**, présentée par M. André Danjon.

On examine la nouvelle définition de l'intensité de l'aile d'une raie d'absorption forte introduite par Mattig et Schröter. Il en résulte que cette définition est équivalente à l'ancienne définition de Minnaert.

Les ailes des raies d'absorption fortes ont été très souvent utilisées pour l'étude des atmosphères stellaires, et plus spécialement l'atmosphère solaire. L'interprétation physique du profil de ces ailes a été formulée par Minnaert ([1]), ([2]) en utilisant un profil d'amortissement $r = 1/[1 + (\Delta\lambda^2/c)]$ pour les ailes des raies fortes et en posant l'approximation $r = c/\Delta\lambda^2$ pour les extrémités de ces ailes. Cette approximation était nécessaire pour rattacher la théorie aux observations. Ainsi un simple paramètre c était introduit mesurant l'intensité de l'aile et en facilitant son interprétation. La variation centre-bord, sur le disque solaire, de la valeur de c pour certaines raies des métaux a été étudiée à plusieurs reprises par différents auteurs et leurs résultats confirment l'importance de ce paramètre.

Récemment Mattig et Schröter ([3]) ont critiqué cette méthode employée depuis 25 ans. Dans leur article ils tirent la conclusion que pour certains modèles solaires, des écarts de 20 % entre théorie et observations peuvent se produire. Ces écarts seraient dûs uniquement à une mauvaise définition du paramètre c utilisé jusqu'ici. Ils proposent la détermination d'un autre paramètre c_0 d'après une nouvelle formule qui aurait en outre l'avantage de fournir des renseignements supplémentaires sur le modèle photosphérique duquel le profil de l'aile a été déduit. Finalement ils suggèrent que certaines conclusions résultant de l'ancienne définition seraient susceptibles de révision.

Le but de la présente Note est de montrer :

1° que leur nouvelle définition de l'intensité de l'aile est en réalité identique à l'ancienne définition introduite par Minnaert;

2° que les renseignements supplémentaires fournis par cette définition n'apportent rien de nouveau.

Méthode Minnaert. — On admet un profil d'amortissement pour la raie qui est supposée avoir un centre noir;

$$r = \frac{i_0 - i}{i_0} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\lambda^2}{c}}. \tag{1}$$

Il s'ensuit :

$$i = i_0 - \frac{ci}{\Delta\lambda^2}. \tag{2}$$

Si l'on porte i en fonction de $i/\Delta\lambda^2$ on obtient donc une droite dans les parties de la raie qui obéissent à la relation (1). La pente de cette droite donne sans ambiguïté la valeur de c, l'intensité de l'aile.

Méthode Mattig-Schröter. — Ils partent de la relation :

$$r = \frac{c_0}{\Delta\lambda^2} e^{-\frac{t}{\mu\Delta\lambda^2}} \qquad (\mu = \cos\theta). \tag{3}$$

pour définir l'intensité de l'aile : c_0.

Nous reviendrons encore sur l'origine de la formule (3) où c_0 possède en effet une signification théorique très claire. La détermination de c_0 pour un profil donné est très rapide si l'on prend les logarithmes

$$\ln r\Delta\lambda^2 = \ln c_0 - \frac{t}{\mu\Delta\lambda^2}. \tag{4}$$

On porte donc $\ln r\Delta\lambda^2$ en fonction de $(1/\mu\Delta\lambda^2)$ sur un graphique et l'on trouve ainsi c_0 et t. Quelles sont les significations de c_0 et de t ?

D'après la relation (1) pour un profil d'amortissement :

$$\ln r\Delta\lambda^2 = \ln c - \ln\left(1 + \frac{c}{\Delta\lambda^2}\right) = \ln c - \frac{c}{\Delta\lambda^2} + \frac{1}{2}\frac{c^2}{\Delta\lambda^4} - \dots \tag{5}$$

La formule (5) montre :

1° La relation (4) ne peut jamais être linéaire pour un profil d'amortissement ce qui est un grand désavantage par rapport à l'expression (2).

2° Pour déterminer c_0 et t on devra donc utiliser les environs de $1/\Delta\lambda^2 = 0$ seulement; c'est-à-dire la région où l'approximation $\ln r\Delta\lambda^2 = \ln c - c/\Delta\lambda^2$ est utilisable.

3° Les paramètres c_0 et t ont par conséquent les significations suivantes : $c_0 = c$, $t/\mu = c$.

Il en résulte donc que la formule proposée par les auteurs cités définit le même c que l'ancienne formule ([1]).

Finalement nous allons revenir à l'origine du sujet en discussion. Les auteurs ont voulu écarter un désaccord entre l'interprétation théorique et la détermination empirique de l'intensité d'une aile. Il est vrai en effet que pour la première on utilise en général la relation $r = c/\Delta\lambda^2$ qui est valable si $\Delta\lambda^2/c \gg 1$ c'est-à-dire dans les extrémités des ailes seulement. Pour la détermination empirique par contre, on est obligé d'utiliser également les parties intérieures de l'aile; sans cela l'estimation serait trop incertaine.

Ils comparent le développement de la formule (1) :

$$r_{\text{obs}} = \frac{c}{\Delta\lambda^2}\left(1 - \frac{c}{\Delta\lambda^2} + \frac{c^2}{\Delta\lambda^4} - \dots\right) \tag{6}$$

qui décrit l'aile telle qu'on l'observe, à une expression théorique déduite de la formule de Pecker pour le profil d'une raie d'absorption,

$$r_{\text{th}} = \int_0^\infty \frac{\chi_\nu}{\chi_0} e^{-\frac{1}{\mu}\int_0^\tau \frac{\chi_\nu}{\chi_0} d\tau} g(\tau, \theta)\, d\tau. \tag{7}$$

Cette dernière formule a également servi pour définir la relation (3). De la soustraction $r_{\text{obs}} - r_{\text{th}}$ ils déduisent finalement la formule

$$c_0 = c\left[1 - \frac{1}{\Delta\lambda^2}\left(c - \frac{c_1}{c\mu}\right) + \frac{1}{\Delta\lambda^4}\left(c^2 - \frac{c_2}{2c\mu^2}\right)\right], \tag{8}$$

où

$$c_n = \int_0^\infty k(\tau)\,g(\tau, \theta)\left[\int_0^\tau k(\tau)\,d\tau\right]^n d\tau \qquad \left(\frac{\varkappa_\nu}{\varkappa_0} = \frac{k(\tau)}{\Delta\lambda^2}\right). \tag{9}$$

Cette expression est fondamentale dans l'article que nous citons ici puisqu'elle convertit l'intensité mesurée de l'aile c en une valeur c_0 dont la signification théorique est donnée par la formule (9). Cette conversion dépend donc : 1° du modèle *a priori* et 2° du fait que r_{th} ne représente pas un profil d'amortissement. Elle permet donc de vérifier si le modèle en question explique bien le profil de l'aile observée pour les différentes valeurs de μ. Il s'ensuit également que la détermination de c_0 à partir de c par cette méthode exige qu'on fasse appel à un modèle défini. Nous ne voyons donc pas clairement comment on peut tirer directement des observations la valeur de c_0 telle que la définit l'équation (9), ainsi que le veulent les auteurs.

En conclusion, on peut dire que le seul paramètre caractérisant un profil d'amortissement reste la valeur de c tirée de la formule (1). Si la théorie ne donne pas une approximation assez précise, il faut dans ce das adapter la théorie à l'observation, et non l'inverse.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) M. G. J. MINNAERT, *Z. Ap.*, 10, 1935, p. 40.

(2) M. G. J. MINNAERT, *Z. Ap.*, 12, 1936, p. 313.

(3) W. MATTIG et E. H. SCHROTER, *Monatsber. d. Deutsche Ak. d. Wissensch.*, 2, 1960, p. 391.

(*Institut d'Astrophysique de Paris.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur l'inhomogénéité de la photosphère solaire.* Note (*) de M. **Raymond Michard**, présentée par M. André Danjon.

Les fluctuations locales de brillance observées au centre des raies de Fraunhofer d'intensité moyenne à forte sont décrites. Leurs propriétés semblent incompatibles avec les modèles non homogènes de la photosphère actuellement en faveur.

a. Observations. — Durant un séjour à l'Observatoire de Sacramento Peak, l'auteur a obtenu des spectres de haute qualité en vue de l'étude des fluctuations de brillance et de longueur d'onde dans les raies de Fraunhofer. Ces spectres sont fournis par un spectrographe Littrow de 13 m de distance focale, équipé d'un réseau à 1200 traits/mm, et éclairé par un télescope de 30 cm d'ouverture donnant une image solaire de 260 mm de diamètre. Au voisinage de la raie b_2 (5 172,700 de MgI) la dispersion est 12,8 mm/A, le troisième ordre du réseau étant utilisé. Avec une fente de largeur correspondant à 0,01 Å et à 1″ dans l'image solaire, la pose sur film Kodak 103 *a*F est 10 s.

b. Description. — Quelques clichés montrent la granulation photosphérique avec une définition satisfaisante, l'écart quadratique moyen des fluctuations de brillance du continu étant de 3 %. Les raies de Fraunhofer d'intensité supérieure à 2 dans l'échelle de Rowland présentent alors une structure remarquable : la raie semble formée de « nœuds » sombres discrets, séparés par des intervalles d'absorption réduite. La dimension moyenne de ces détails est comprise entre 1″ et 2″. Il s'agit donc d'une structure fine de même échelle que la granulation du spectre continu.

D'une manière générale, les différentes raies montrent la même structure et les mêmes détails individuels, mais avec un contraste très variable et quelques différences qualitatives d'une raie à l'autre. Sous réserve du nombre restreint de raies dont nous disposons sur chaque spectre, nous pouvons conclure que le *contraste de la structure fine est d'autant plus grand que la raie est formée dans une couche géométriquement plus mince de l'atmosphère solaire.* Les raies formées en « couche mince » sont évidemment les raies moyennes et fortes (palier de la courbe de croissance) des atomes neutres, tels que Fe I : ceux-ci n'existent en proportion notable que dans la couche de température minimale séparant photosphère et chromosphère. Les raies de faible potentiel d'excitation sont évidemment formées en couche plus mince que les raies de haut potentiel. Si les fluctuations de brillance sont dues à des variations de l'épaisseur optique de la couche absorbante plutôt qu'à des variations de la fonction-source, les raies très fortes présenteront des fluctuations réduites par suite d'une saturation plus grande, ce qu'on observe. Enfin les raies fortes d'atomes ionisés

(Fe II), formées à la fois dans la chromosphère et dans des couches photosphériques profondes montrent des fluctuations petites.

c. Résultats statistiques. — Les écarts quadratiques moyens (E. Q. M.) des fluctuations de brillance ont été mesurés sur un bon spectre du centre du disque pour le continuum, pour diverses longueurs d'onde dans la raie b_2 et pour le centre de plusieurs autres raies. Les fluctuations de longueur d'onde des mêmes raies ont été également obtenues. Donnons quelques résultats pour les E. Q. M. des brillances, exprimés en pour-cent de la brillance moyenne I_λ à la longueur d'onde considérée.

		I_λ.	E. Q. M. (%).
Continu		100	3,05
Centre	5168,910 Fe I (P. E. = 0,05 Ev)	21	12,8
Centre	5171,612 Fe I (P. E. = 1,48 Ev)	20	12
Centre	5172,700 MgI (P. E. = 2,70 Ev)	8 (?)	9,4

On constate que ces fluctuations (non corrigées de l'effet de l'agitation des images ou du pouvoir résolvant limité de l'instrument) dépassent largement 10 % pour les deux raies de Fe I formées en « couche mince ». Pour donner une idée de la dimension des détails correspondants, notons que la longueur de 300″ utilisée pour la mesure, contient 105 maximums et minimums de brillance pour le continu et 125 pour la raie 5168,910.

Les travaux antérieurs (1), (2) ont montré que les fluctuations de longueur d'onde associées aux mouvements turbulents de la photosphère n'ont qu'une corrélation quantitative très faible avec les fluctuations de brillance du *spectre continu*, mais qu'il existe une association qualitative significative, les granules brillants montrant en général un mouvement ascendant et réciproquement. Nous avons recherché les liens éventuels entre les fluctuations de brillance *au centre des raies* et les effets Doppler-Fizeau, et constaté qu'il n'apparaît aucune corrélation quantitative entre les deux phénomènes. On trouve en revanche certaines associations significatives : 80 % environ des nœuds *sombres* des raies sont associées à des extremums d'effet Doppler, dont les 2/3 sont vers le violet.

d. Discussion. — Dans les modèles actuellement en faveur (3) les inhomogénéités photosphériques sont considérées comme une simple extension des éléments chauds et froids de la zone convective sous-jacente. L'atmosphère contient des « colonnes chaudes » en mouvement ascendant et de colonnes froides en mouvement descendant. L'écart de température et de vitesse entre les deux types d'éléments décroît vers la surface, et l'on postule l'égalité de pression entre éléments chauds et froids. Si ces modèles étaient corrects les fluctuations de brillance devraient être plus faibles au centre des raies considérées ($\tau_{\text{eff}} = 0{,}01$) que pour le continu ($\tau_{\text{eff}} = 1$); les effets Doppler violets devraient être associés aux détails brillants du centre des raies, l'absorption étant réduite par l'augmentation de température.

Nos observations donnent des résultats opposés à ces prédictions. Nous suggérons que les inhomogénéités de la haute photosphère doivent être identifiées au champ d'ondes de compression prévu par la théorie de Schatzman (4), les nœuds sombres des raies de Fraunhofer du type « couche mince » étant dus au passage d'un maximum de densité dans la couche où ces raies peuvent se former.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) H. H. PLASKETT, *Month. Not. Roy. astr. Soc.*, 114, 1954, p. 251.

(2) R. SERVAJEAN, *Ann. Astrophys.*, 24, 1961, p. 1.

(3) C. DE JAGER, *Handbuch der Physik*, 52, p. 86.

(4) E. SCHATZMAN, *Misc. Inst. Astr. Univ. Bruxelles*, (2), n° 90, 1953; n° 93, 1954.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

RELATIVITÉ. — *Le problème de mouvement en théorie du champ unifié asymétrique.* Note de M. **Nguyen Phong Chau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Obtention de la force de Coulomb dans une version légèrement modifiée de la théorie du champ unifié d'Einstein-Schrödinger.

1. Les difficultés rencontrées par la théorie du champ unifié d'Einstein-Schrödinger en ce qui concerne le problème de mouvement sont bien connues : La méthode des singularités, appliquée à cette théorie, ne conduit qu'à des équations de mouvement des particules non chargées. La contribution du champ antisymétrique dans ces équations de mouvement est identiquement nulle en première approximation.

De meilleurs résultats ont été récemment obtenus : Treder (1) et, indépendamment, Clauser (2) ont réussi à déduire des équations du champ les équations de mouvement des particules chargées où figure explicitement la force de Coulomb. Mais, il existe en même temps une force radiale, non éliminable, de module constant *indépendant de la distance mutuelle des particules.* L'existence d'une force d'interaction de cette nature est physiquement inadmissible.

Dans la suite, nous proposons une légère modification de la théorie d'Einstein, et nous montrons que dans la théorie modifiée, la méthode des singularités conduit à des équations de mouvement des particules chargées où, en première approximation, figurent la force de Coulomb et une force radiale inversement proportionnelle à ρ^4 [*voir* (4.3)].

2. Soit $W_{\mu\nu}$, $Q_{\mu\nu}$ deux contractions du tenseur de courbure d'une connexion linéaire $L^{\rho}_{\mu\nu}$ de torsion $L_{\rho} \equiv L^{\sigma}_{\underset{\vee}{\rho\sigma}} = 0$. Les équations de la théorie modifiée s'obtiennent par l'application du principe variationnel à l'intégrale

$$(2.1) \qquad \mathcal{L} = \int \left[(W_{\mu\nu} + rQ_{\mu\nu}) \sqrt{-g}.g^{\mu\nu} + 2\sqrt{-g}\,\sigma^{\mu} L_{\mu} \right] d\tau,$$

où $g^{\mu\nu}$, $L^{\rho}_{\mu\nu}$ sont des variables indépendantes (r est une constante, σ^{μ} sont les multiplicateurs de Lagrange introduits par la condition $L_{\mu} = 0$). (2.1) rentre dans le cadre d'une version plus générale proposée récemment par M. A. Tonnelat (3).

On obtient

$$(2.2) \qquad \partial_{\rho}\mathcal{G}^{\mu\nu} + L^{\mu}_{\sigma\rho}\mathcal{G}^{\sigma\nu} + L^{\nu}_{\rho\sigma}\mathcal{G}^{\mu\sigma} - L^{\sigma}_{\underline{\rho\sigma}}\mathcal{G}^{\mu\nu} = -\frac{2}{3}\delta^{\mu}_{\rho}\mathcal{F}^{\nu} + \frac{2}{3}r(\delta^{\mu}_{\rho}\mathcal{F}^{\nu} + \delta^{\nu}_{\rho}\mathcal{F}^{\mu}),$$

$$(2.3) \qquad W_{\mu\nu} + rQ_{\mu\nu} = 0.$$

3. La méthode des singularités s'applique aisément à cette théorie. Admettant l'existence des singularités pour (2.3) et l'hypothèse quasi statique, on obtient les équations de mouvement de ces singularités par l'annulation de

$$4\pi P_i = -\int_{\partial\Delta} \Lambda_{ij} n^j \, d\Sigma - \int_{\partial\Delta} Z^*_{ij} n^j \, d\Sigma \quad (4);$$

$$Z_{\rho\sigma} = W_{\rho\sigma} - G_{\rho\sigma} \qquad \left(G_{\alpha\beta}, \text{ tenseur de Ricci riemannien des } g_{\underline{\alpha\beta}}\right);$$

$$Z^*_{\rho\sigma} = Z_{\rho\sigma} - \frac{1}{2}\eta_{\rho\sigma}\eta^{\alpha\beta}Z_{\alpha\beta} \qquad (\eta_{\alpha\beta} = \text{diag.} -1, +1, +1, +1).$$

4. Admettons pour $\gamma_{\alpha\beta} = g_{\underline{\alpha\beta}}$ les développements classiques

$$\gamma_{00} = -1 + \frac{1}{c^2}\underset{2}{\gamma}_{00} + \frac{1}{c^4}\underset{4}{\gamma}_{00} + \ldots,$$

$$\gamma_{0i} = \frac{1}{c^3}\underset{3}{\gamma}_{0i} + \frac{1}{c^5}\underset{5}{\gamma}_{0i} + \ldots,$$

$$\gamma_{ij} = \eta_{ij} + \frac{1}{c^2}\underset{2}{\gamma}_{ij} + \frac{1}{c^4}\underset{4}{\gamma}_{ij} + \ldots.$$

Les développements des $\varphi_{\mu\nu} = g_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ dépendent de l'interprétation physique de ce tenseur. Notons d'abord que le potentiel électromagnétique de Maxwell admet les développements suivants :

$$\varphi_0 = \frac{\overset{2}{a}}{r} + o\left(\frac{1}{c^4}\right), \qquad \varphi_i = -\frac{\overset{2}{a}}{r}\dot{\xi}^i + o\left(\frac{1}{c^5}\right):$$

$\overset{2}{a}/r$ étant le potentiel créé par la particule de charge $\overset{2}{a}$ dans son repère propre. $\dot{\xi}^i = d\xi^i/dt$ désignant la vitesse de cette particule. Dans le cadre de la théorie modifiée, on peut identifier soit $\varphi_{\alpha\beta}$, soit $\partial_\alpha f_\beta - \partial_\beta f_\alpha$ $\left[f^\alpha = \left(1/\sqrt{-g}\right)\partial_\rho \mathcal{G}^{\underset{\vee}{\alpha\rho}}\right]$, soient les duals de ces tenseurs avec le tenseur de Maxwell. Nous adoptons un « mélange » des deux premières identifications, et posons

(4.1) $$\varphi_{ij} = \frac{1}{c^3}\underset{3}{\varphi}_{ij} + \frac{1}{c^5}\underset{5}{\varphi}_{ij} + \ldots, \qquad \varphi_{0i} = \frac{1}{c^2}\underset{2}{\varphi}_{0i} + \frac{1}{c^4}\underset{4}{\varphi}_{0i} + \ldots;$$

(4.2) $$\underset{2}{\varphi}_{0i} = \partial_i\left(\frac{a}{r} + cr\right).$$

Il faut alors choisir $r = -1/2$ ou $r = 3/2$ afin que (2.3) admette l'intégrale approchée $\varphi_{\alpha\beta} = \partial_\alpha\varphi_\beta - \partial_\beta\varphi_\alpha$ (5).

Pour le cas de deux particules, on trouve la loi de force suivante, exercée par le champ $\varphi_{\mu\nu}$ des deux particules sur la première particule

(4.3) $$F_i = -2\beta\frac{\overset{I}{e}\overset{II}{e}}{\rho^3}\xi^i + 6\beta^2\frac{\overset{I}{e}\overset{II}{e}}{\rho^5}\xi^i,$$

les particules étant placées aux points $\overset{\mathrm{I}}{x}{}^{i}$, $\overset{\mathrm{II}}{x}{}^{i}$,

$$\xi^i = \overset{\mathrm{I}}{x}{}^i - \overset{\mathrm{II}}{x}{}^i; \qquad \rho^2 = \xi_s \xi^s;$$

avec

$$\overset{\mathrm{I}}{c} = \overset{\mathrm{I}}{e}, \qquad \overset{\mathrm{II}}{c} = \overset{\mathrm{II}}{e}, \qquad \overset{\mathrm{I}}{a} = \beta \overset{\mathrm{I}}{e}, \qquad \overset{\mathrm{II}}{a} = \beta \overset{\mathrm{II}}{e}$$

et

$$\varphi = \overset{\mathrm{I}}{\varphi} + \overset{\mathrm{II}}{\varphi} = \frac{\overset{\mathrm{I}}{a}}{\overset{\mathrm{I}}{r}} + \overset{\mathrm{I}}{c}\,\overset{\mathrm{I}}{r} + \frac{\overset{\mathrm{II}}{a}}{\overset{\mathrm{II}}{r}} + \overset{\mathrm{II}}{c}\,\overset{\mathrm{II}}{r}.$$

(1) H. TREDER, *Ann. Physik*, 19, 1956, p. 369.

(2) E. CLAUSER, *Rendiconti. Ac. Lincei*, 21, 1956, p. 408.

(3) M. A. TONNELAT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2892.

(4) Pour les notations, *voir* P. T. HOANG, *Thèse*, Paris, 1957.

(5) Une erreur s'est glissée dans *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 44, formule (13), ***au lieu de*** $f_{\bar{\nu}}$, ***lire*** f_{ν}.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une équation d'onde non relativiste pour les particules de spin* 1. Note de M. **Jean Penné**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'hypothèse d'une structure permanente à symétrie sphérique des particules, et la considération des variables d'Euler nécessaires à sa description permettent d'écrire, pour les particules de spin 1, une équation analogue à celle trouvée par Pauli pour l'électron.

Soit, suivant le modèle classique proposé par Uhlenbeck et Goudsmith, et repris plus tard par Bopp et Haag, une particule de masse m, de charge q, possédant un moment cinétique propre $\vec{\Sigma} = I\vec{\omega}$ et un moment magnétique $g\,(q/2\,mc)\,\vec{\Sigma}$, où g est une constante sans dimension; la description quantique de l'état de la particule, supposée à symétrie sphérique, peut être faite au moyen d'une fonction d'onde scalaire $\Phi\,(x_k, \psi, \theta, \varphi)$, où x_k sont les coordonnées de position et ψ, θ, φ, les angles d'Euler décrivant l'orientation d'un trièdre trirectangle arbitraire lié à la structure.

L'équation d'onde pour la particule placée dans un champ électromagnétique extérieur s'écrit [1]

$$(1)\qquad \left\{\frac{1}{2m}\left[-i\hbar\,\partial_k - \frac{q}{c}A_k\right]^2 - g\frac{q}{2mc}J_k H_k + \frac{1}{2I}J_k J_k + qV\right\}\Phi = E\Phi$$

en négligeant, comme il est habituel, les termes en $H_k\,H_k$ et en n'écrivant pas, pour l'instant, le terme de couplage spin-orbite.

A_k, V, potentiel électromagnétique, H_k; champ magnétique.

Les J_k sont les opérateurs du moment cinétique, dont les expressions en angles d'Euler sont bien connues [2].

La fonction $\Phi\,(x_k, \psi, \theta, \varphi)$ peut, suivant l'idée de M. Takabayasi, être développée sur la base formée par les fonctions propres communes aux opérateurs $J_k\,J_k$ et J_3;

$$\Phi = \sum_{m=-l}^{m=+l} X^m(x_k)\,Y^l_{mm'}(\psi, \theta, \varphi),$$

où l et m' sont fixés quand on considère une particule de spin total donné. La base formée par ces fonctions est d'ailleurs orthonormée, et l'on a en particulier

$$(2)\qquad \int Y^{*l}_{mm'}\,Y^l_{nm'}\,d\tau = \delta_{mn},$$

où $d\tau$ est l'élément de « volume » sur les angles d'Euler. L'équation en Φ est alors équivalente à $2l+1$ équations en $X^m(x_k)$, ou à une équation matricielle portant sur la matrice colonne

$$(X)=\begin{pmatrix} X^l \\ X^{l-1} \\ \vdots \\ X^{-l} \end{pmatrix}.$$

Par exemple, dans le cas $l=1$, on peut utiliser la base correspondant à $m'=1$, elle comprend les trois fonctions Y^1_{11}, Y^1_{01}, Y^1_{-11} qui se transforment suivant la représentation $D^{(1)}$ du groupe des rotations tridimensionnelles (²). Un calcul élémentaire montre alors que, dans l'équation matricielle en (X), les opérateurs J_k doivent être représentés par les matrices $\hbar M_k$, avec

$$M_1=\frac{\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},\qquad M_2=i\frac{\sqrt{2}}{2}\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},\qquad M_3=\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Mais, comme le remarque E. P. Wigner, les $Y^l_{mm'}$, avec l et m' fixés ne sont pas les composantes d'un vecteur à trois dimensions, par contre, on connaît des combinaisons linéaires de ces fonctions possédant cette propriété (²), nous effectuerons donc le changement de base suivant :

$$A_1=-\frac{\sqrt{2}}{2}(Y^1_{11}-Y^1_{-11}),$$

$$A_2=i\frac{\sqrt{2}}{2}(Y^1_{11}-Y^1_{-11}),$$

$$A_3=Y^1_{01}$$

soit

$$(A)=(Y)(R)\qquad [(A) \text{ et } (Y) \text{ matrices lignes}]$$

et

$$(R)=\begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{2}}{2} & i\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{\sqrt{2}}{2} & i\frac{\sqrt{2}}{2} & 0 \end{pmatrix}.$$

Les coefficients $\sqrt{2}/2$ ont été choisis pour que la nouvelle base A_i soit encore orthonormée avec le produit hermitien (2) (la matrice R est unitaire). La nouvelle équation d'onde matricielle portera sur la matrice colonne $(\psi)=R^{-1}(X)$ dont les éléments sont maintenant les composantes d'un vecteur à trois dimensions, et les opérateurs J_k devront main-

tenant être représentés par les matrices $\hbar R^{-1} M_k R = i\hbar \lambda_k$; le calcul, sans difficulté, donne :

$$\lambda_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \lambda_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \lambda_3 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

par suite, la forme matricielle de l'équation (1) s'écrira

$$(3) \qquad \left\{ \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \partial_k - \frac{q}{c} A_k \right]^2 - ig \frac{q\hbar}{2mc} \lambda_k H_k + qV \right\} (\psi) = E(\psi),$$

en négligeant d'écrire le terme constant $\hbar^2/I$; cette équation, proposée par Proca ([4]), est évidemment invariante sous le groupe des rotations à trois dimensions; nous pouvons la compléter par l'introduction d'un terme de couplage spin-orbite, sans rien modifier au raisonnement qui nous a permis de passer des opérateurs J_k aux matrices λ_k; par exemple, avec un potentiel $V(r)$ à symétrie sphérique, on ajoutera au premier membre de (1) le terme

$$\frac{gq}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (L_k J_k) = \frac{gq}{4m^2c^2 r_2} x_h \nabla_h V (L_k J_k),$$

où L_k sont les opérateurs du moment *orbital*; la forme matricielle de ce terme sera donc

$$\frac{i\hbar gq}{4\, m^2 c^2 r^2} x_h \nabla_h V (L_k \lambda_k), \qquad \text{avec} \quad L_k = -i\hbar \varepsilon_{ijk} x_i \nabla_j.$$

Remarquons pour terminer que le modèle classique de Bopp et Haag, essentiellement non relativiste, ne fait pas apparaître le terme de « couplage gyroscopique », de la forme $K\lambda_i \ \lambda_k H_i H_k$, qui s'introduit naturellement, comme me l'a fait remarquer M. Petiau, en faisant l'approximation $c \to \infty$ en partant de la théorie relativiste des particules de spin 1.

([1]) J. Penné, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1913.
([2]) P. Hillion et J. P. Vigier, *Cahiers de Physique*, n° 121, septembre 1960, p. 350 et suiv.
([3]) E. P. Wigner, *Group Theory*, Academic Press, New York, 1959, p. 162 et 168.
([4]) Proca, *J. Phys. Rad.*, 19, 1938, p. 61.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Influence de l'effet de recombinaison en surface sur la loi de décroissance des porteurs minoritaires dans un semi-conducteur.* Note (*) de M. **André Fortini**, Mme **Léone Gouskov** et M. **Maurice Teboul**, transmise par M. Louis Néel.

On calcule ici l'expression de la constante de temps τ due à la recombinaison globale dans un semi-conducteur de type n, dans différents cas. On tire une relation permettant de déduire la vitesse de recombinaison superficielle des mesures de τ sur l'échantillon et sur un témoin dont la surface est infiniment recombinante.

1. Introduction. — Dans une Note précédente [1], dont nous conserverons les notations, nous avons calculé le nombre P (t) de porteurs minoritaires en excès dans un semi-conducteur de type n, fortement dopé, t secondes après une excitation uniforme de densité I et de très courte durée (hypothèse 1). Nous avons supposé, pour ce faire, que la vitesse de recombinaison superficielle s est identique sur les faces (hypothèse 2). Nous avons trouvé

$$\text{(1)} \qquad P(t) = IW e^{-\frac{t}{\tau_v}} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{2\gamma^2}{\nu_i^2(\nu_i^2+\gamma+\gamma^2)} e^{-\nu_i^2 \alpha^2 t},$$

avec

$$\text{(2)} \qquad \gamma = \frac{sW}{2D}; \qquad \alpha^2 = \frac{4D}{W^2};$$

W est l'épaisseur de l'échantillon, τ_v la durée de vie des porteurs en volume, D la longueur de diffusion et ν_i la $n^{\text{ième}}$ racine positive de l'équation $\nu \operatorname{tg} \nu = \gamma$.

Nous allons calculer le temps de recombinaison global qu'on est en droit d'attendre dans différents cas. Notons auparavant que la relation (1) est valable quels que soient s et W, pourvu que les hypothèses 1 et 2 soient vérifiées. Il en sera ainsi, par exemple, si l'on irradie avec une longueur d'onde supérieure à 1 μ un cristal de silicium de quelques millimètres d'épaisseur.

2. Calcul du temps de recombinaison global. — Remarquons tout d'abord qu'on a

$$\text{(3)} \qquad i\pi < \nu_i < \left(i + \frac{1}{2}\right)\pi.$$

a. Cas où $\gamma \leqq 5$, *c'est-à-dire* $s \leqq 10$ D/W. — Nous avons calculé (*fig.* 1) les fonctions $\varphi_{\nu_i}(\gamma)$ égales à

$$\text{(4)} \qquad \varphi_{\nu_i}(\gamma) = \frac{2\gamma^2}{\nu_i^2(\nu_i^2+\gamma+\gamma^2)}.$$

Elles deviennent rapidement négligeables lorsque i croît. Notons que la relation évidente P (o) = WI exige que $\sum_i \varphi_{\nu_i}(\gamma) = 1$. Sauf peut-être au

voisinage de $t = 0$, le phénomène est donc décrit avec une précision suffisante par la relation

$$P(t) \simeq \frac{2\,W I \gamma^2}{\nu_0^2(\nu_0^2+\gamma+\gamma^2)}\, e^{-\left(\frac{1}{\tau_v}+\frac{4D\nu_0^2}{W^2}\right)t}. \tag{5}$$

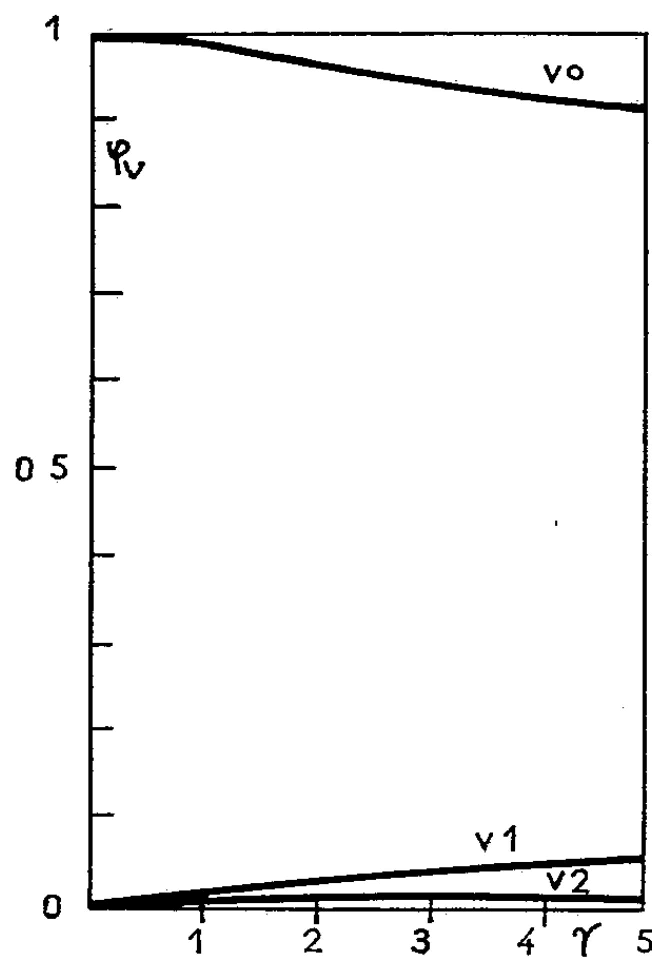


fig 1

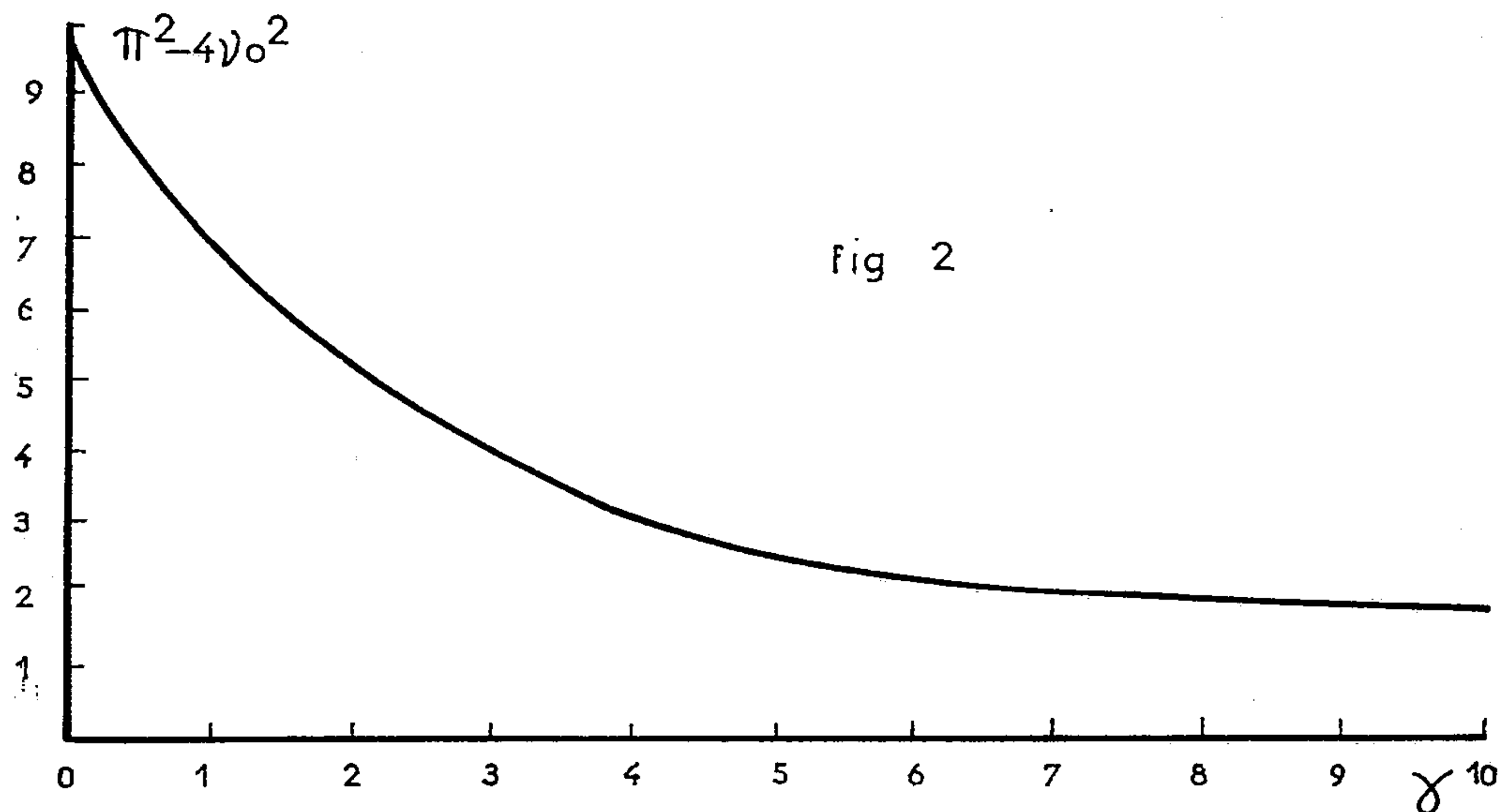


fig 2

Par suite, la décroissance de la conductivité après excitation est exponentielle avec une constante de temps τ définie par

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_v} + \frac{4D\nu_0^2}{W^2}. \tag{6}$$

Dans le cas plus particulier où $\gamma \ll 1$, c'est-à-dire $s \ll 2\,D/W$, on a approximativement $\nu_0^2 \simeq \gamma$ et la relation (6) se simplifie en

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_v} + \frac{2s}{W}. \tag{7}$$

Cette dernière relation sera valable pour des échantillons suffisamment minces. Nous retrouvons ainsi un résultat connu, qu'on peut établir directement en intégrant l'équation de conservation sur l'épaisseur de l'échantillon.

b. Cas limite où $\gamma = \infty$, *c'est-à-dire* $s = \infty$. — Nous avons alors $\nu_i \approx [i + (1/2)]\pi$ et, par conséquent,

$$(8) \qquad P(t) = IW \sum_{i=0}^{\infty} \frac{2}{\left(i + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2} e^{-\left[\frac{1}{\tau_v} + \frac{\pi^2 D}{W^2}(2i+1)^2\right]t}.$$

Le second terme de la série ($i = 1$) devient inférieur à la fraction X % du premier ($i = 0$) à partir de l'instant t_x :

$$(9) \qquad t_X = -\frac{W^2}{8\pi^2 D^2} \log \frac{9X}{100},$$

l'expression (8) peut alors être approchée par

$$(10) \qquad P(t) = \frac{8}{\pi^2} IW e^{-\left[\frac{1}{\tau_v} + \frac{\pi^2 D}{W^2}\right]t}.$$

Cette relation montre que t_X secondes après l'excitation, la durée de vie est exponentielle, avec une constante de temps τ_∞ telle que

$$(11) \qquad \frac{1}{\tau_\infty} = \frac{1}{\tau_v} + \frac{\pi^2 D}{W^2}.$$

3. Applications. — *Détermination de s.* — Des formules (6) et (11), il est possible de déduire

$$(12) \qquad \frac{1}{t_\infty} - \frac{1}{t} = \pi^2 - 4\nu_0^2$$

avec

$$\tau = \frac{4t}{\alpha^2} = \frac{W^2 t}{D} \qquad \text{et} \qquad \tau_\infty = \frac{4t_x}{\alpha^2}.$$

Nous avons tracé sur la figure 2, la courbe $\pi^2 - 4\nu_0^2$ en fonction de γ. Il est donc possible après mesures de τ et de τ_∞ (surface infiniment recombinante) et connaissant les paramètres W et D, d'en déduire $\pi^2 - 4\nu_0^2$, donc γ et par conséquent s.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) A. Fortini, Mme L. Gouskov et M. Teboul, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3541.

(*Institut d'Études nucléaires, Alger.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur la distribution des températures dans les solides soumis à un flux de chaleur.* Note (*) de M. **René Lucas**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note antérieure ([1]) j'ai montré les raisons pour lesquelles il paraît nécessaire de prendre en considération l'existence d'un flux de rétrodiffusion d'ondes d'agitation thermique lorsqu'un solide est soumis à un gradient de température associé à un flux de chaleur.

Les conséquences de telles considérations sont qualitativement en accord avec les observations faites par MM. Jacq et Chateau ([2]) qui ont montré expérimentalement l'existence de singularités de température (non prévues par la théorie de Fourier) aux surfaces frontières de plaques de solides traversées par un flux de chaleur.

L'objet de la présente Note est de montrer les relations qui peuvent être établies quantitativement sur la base du processus de la rétrodiffusion des ondes d'agitation thermique. Nous considérons ici le cas d'une distribution plane de température en régime stationnaire.

Soit un milieu solide caractérisé par les deux coefficients λ_1 et λ_2 définis antérieurement ([1]) et recevant sur sa face frontière en $x = 0$ un flux F de chaleur (suivant $Ox > 0$) par unité de surface et de temps. Au sein du solide, et au-delà d'une épaisseur $x = l$ dont la valeur est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des ondes d'agitation thermique la température T est alors régie par les relations de Fourier :

$$(1) \qquad (\lambda_1 - \lambda_2)\frac{d^2 T_F}{dx^2} = 0 \qquad \text{et} \qquad -(\lambda_1 - \lambda_2)\frac{dT_F}{dx} = F.$$

Nous désignons par T_F la température découlant de ces relations. On aura donc

$$T_F = T_{0F} - \frac{Fx}{\lambda_1 - \lambda_2},$$

T_{0F} représentant la température en $x = 0$ si la loi de variation linéaire était effectivement la loi expérimentale. D'après l'analyse de l'action des ondes de rétrodiffusion et d'après l'expérience il n'en est rien car, en sens opposé à $\vec{F}$ se propage un flux d'énergie thermique de valeur $+\lambda_2 (dT/dx)$. La température T différera de T_F par suite de la tendance à l'accumulation d'énergie dans la zone $0 < x < l$.

Posons $T = T_F + \delta T$. Un équilibre interviendra en régime stationnaire lorsque l'énergie accumulée dans l'unité de volume par unité de temps sous l'action des ondes de rétrodiffusion sera égale à l'énergie thermique dissipée dans la masse dans les mêmes conditions. En désignant par k une constante caractérisant ce dernier processus et en exprimant que

cette déperdition est *proportionnelle à l'écart* δT *entre la température réelle et celle découlant de la loi de Fourier*, on aura la condition

$$-\lambda_2 \frac{d^2 T}{dx^2} = k\,\delta T, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad -\lambda_2 \frac{d^2\,\delta T}{dx^2} = k\,\delta T.$$

Par intégration, et posant $b = \sqrt{k/\lambda_2}$, il vient $\delta T = A \cos(bx + \varepsilon)$; A et ε sont des constantes d'intégration qui peuvent être précisées par les conditions suivantes :

1° L'anomalie de température ($\delta T \neq 0$) est limitée au domaine $0 < x < l$ et cesse pour $x = l$ par suite $bl + \varepsilon = \pi/2$.

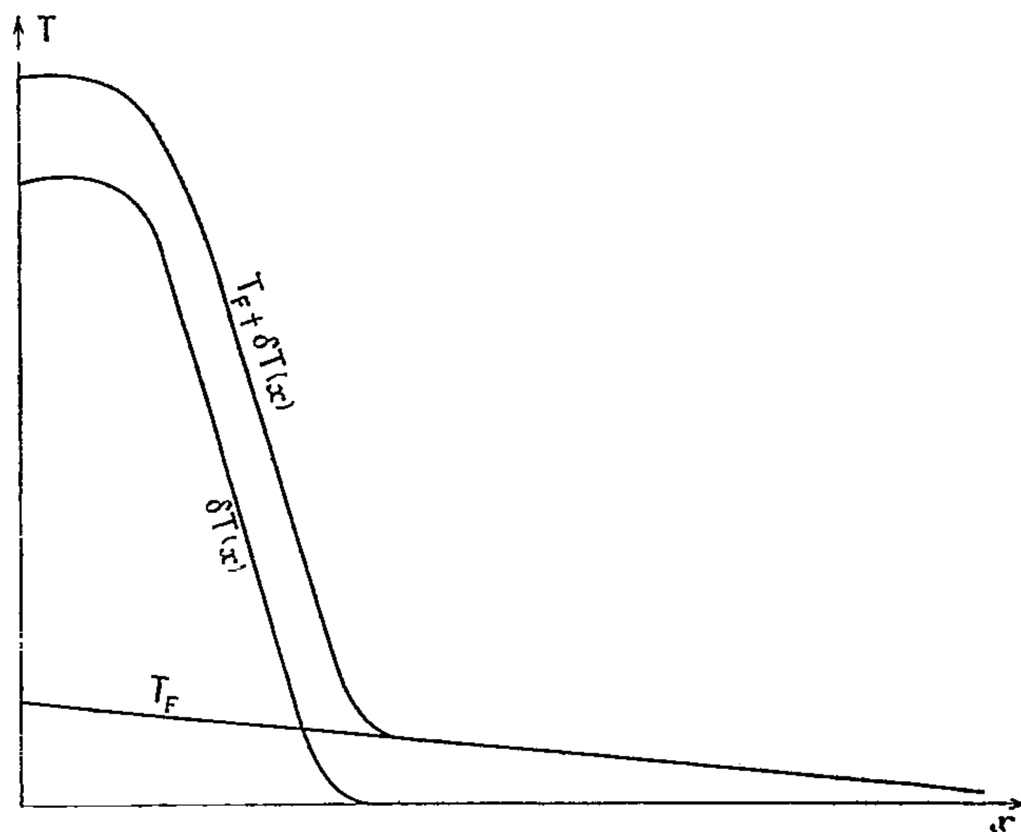
2° Il y a continuité dans les valeurs des flux d'énergie. En particulier pour $x \geqq 0$ *mais très petit* on peut remarquer que le *flux de rétrodiffusion n'intervient pas* car il se réfléchit à la surface frontière $x = 0$. On aura donc

$$(2) \qquad F = -\lambda_1 \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = -(\lambda_1 - \lambda_2)\frac{dT_F}{dx}.$$

Tenant compte de ces deux conditions on trouve de suite l'écart $(\delta T)_{x=0}$ entre la température à la surface $x = 0$ et celle qui existerait si la loi de Fourier était partout valable :

$$(\delta T)_{x=0} = A \cos\varepsilon = \frac{-F\lambda_2}{(\lambda_1 - \lambda_2)\lambda_1 b \operatorname{tg}\varepsilon},$$

δT sera > 0 pour une valeur négative de l'angle ε. D'après cette analyse l'écart de température δT sera rigoureusement proportionnel au flux F.



Une conséquence des conditions précédentes est que la valeur absolue de la pente dT/dx à l'origine est nécessairement plus petite que la valeur absolue de dT_F/dx loin de la zone de singularité. Ce dernier point pourrait

faire l'objet d'un contrôle expérimental s'il était possible de faire une exploration assez fine de la zone $o < x < l$.

Pour illustrer graphiquement cette étude théorique de la singularité thermique, on a reproduit ci-dessous :

a. la courbe $T_F = T_{0F} - [Fx/(\lambda_1 - \lambda_2)]$;

b. la courbe $\delta T = A \cos (bx + \varepsilon) = - F\lambda_2 \cos (bx + \varepsilon)/[(\lambda_1 - \lambda_2)\lambda_1 \sin \varepsilon]$ (avec $\varepsilon < o$) dans la région de validité $o < x < l$;

c. la courbe $T = T_F + \delta T$ obtenue par superposition des ordonnées précédentes.

On peut voir dans ces développements les bases d'une théorie explicative des effets de résistances thermiques aux interfaces des milieux conducteurs de la chaleur, ces résistances jouant un rôle très important dans les applications techniques.

(*) Séance du 24 mai 1961.

(1) R. LUCAS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 852.

(2) J. JACQ et M. CHATEAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3011.

ÉLECTRICITÉ. — *Quelques propriétés des quadripôles dissipatifs en hyperfréquences.* Note (*) de M. **Serge Lefeuvre**, transmise par M. Charles Camichel.

En considérant la relation homographique liant les coefficients de réflexion Γ_e et Γ_s à l'entrée et à la sortie d'un quadripôle, l'auteur établit quelques propriétés des quadripôles dissipatifs en hyperfréquences.

Soit un quadripôle dont la matrice des coefficients de réflexion est $[r_{kl}]$ avec $r_{12} = r_{21}$ et $r_{kl} = |r_{kl}|\, e^{j\varphi_{kl}}$. La relation homographique liant les affixes Γ_e (image M) et Γ_s (image N) :

$$\Gamma_e = r_{11} + \frac{r_{12}^2 \Gamma_s}{1 - r_{22}\Gamma_s} \tag{1}$$

a déjà été étudiée dans une Note précédente. Il avait été proposé une démonstration originale du procédé de mesure des coefficients de réflexion du quadripôle [1].

Écrivons Γ_s sous forme polaire, soit $\Gamma_s = \rho\, e^{j\varphi}$, la relation (1) transforme :

— les cercles $\rho = \rho_0$ en des cercles appartenant au faisceau à points limites O′ et O″, tels que

$$\text{affixe } O' = r_{11} \qquad \text{et} \qquad \text{affixe } O'' = r_{11} - \frac{r_{12}^2}{r_{22}}$$

et

$$\frac{MO'}{MO''} = \rho_0\, |r_{22}|;$$

— les diamètres $\varphi = \varphi_0$ en des cercles appartenant au faisceau à points de base O′ et O″, tels que :

$$\left(\overrightarrow{MO''}, \overrightarrow{MO'}\right) = \varphi_0 + \varphi_{22} + (2k+1)\pi.$$

Traçons ces deux faisceaux sur un diagramme de Smith. Par simple lecture nous pouvons trouver :

— le coefficient de réflexion d'un dipôle vu à travers un quadripôle connu en portant la valeur de Γ_e sur le diagramme de Smith et en lisant Γ_s au même point, sur l'autre réseau;

— les coefficients de réflexion propres d'un quadripôle en cherchant les points ayant même affixe sur les deux réseaux;

— le quadripôle d'adaptation d'une charge donnée. En écrivant $\Gamma_e = 0$ il vient

$$\text{affixe } O'' = \frac{1}{\Gamma_s}.$$

Le point O′ est indéterminé.

Si le point N décrit le grand cercle du diagramme de Smith le point M décrit entièrement un cercle qui est nécessairement à l'intérieur du diagramme. Écrivons cette propriété :

$$[1 - |r_{11}|^2][1 - |r_{22}|^2] + |r_{12}|^4 - 2\,|r_{12}|^2\,[1 + |r_{11}|.|r_{22}|\cos(2\varphi_{12} - \varphi_{11} - \varphi_{22})] \geqq 0. \tag{2}$$

Pour un quadripôle symétrique éliminons $|r_{11}| = |r_{22}|$ en considérant la relation

$$(3) \qquad 1 = |r_{11}|^2 + |r_{12}|^2 + \sin^2\theta$$

qui exprime la conservation de l'énergie.

Il vient

$$|r_{12}|^4 - \cos^2\theta\,|r_{12}|^2 + \left[\frac{\sin^2\theta}{2\cos(\varphi_{12} - \varphi_{11})}\right]^2 \geq 0.$$

Nous remarquons que les deux racines si elles existent, sont acceptables, c'est-à-dire inférieures ou égales à $\cos^2\theta$. Le discriminant doit donc être toujours négatif.

Ainsi

$$|\cos(\varphi_{12} - \varphi_{11})| \leq \mathrm{tg}^2\theta$$

et

$$\varphi_{12} - \varphi_{11} = \varphi_0 + 2k\pi.$$

Si $\theta = 0$ nous retrouvons la relation

$$\varphi_{12} - \varphi_{11} = \frac{\pi}{2} + (2k+1)\pi.$$

Décomposition d'un quadripôle. — Complétons le quadripôle par deux longueurs de ligne à perte $\theta_1/2$ et $\theta_2/2$, la relation (1) devient

$$r_{12}\Gamma_e\Gamma_s e^{j\theta_2} - \Gamma_e + \Gamma_s e^{j(\theta_2-\theta_1)}(r_{12}^2 - r_{11}r_{22}) + r_{11}e^{-j\theta_1} = 0.$$

Identifions cette équation avec la relation liant les coefficients de réflexion à l'entrée et à la sortie d'un transformateur, soit

$$\Gamma'_e\Gamma'_s\cos\alpha - \Gamma'_e + \Gamma'_s - \cos\alpha = 0,$$

il vient

$$\cos^2\alpha = \frac{\text{affixe O}'}{\text{affixe O}''},$$

$$e^{2j\theta_1} = \text{affixe O}'.\text{affixe O}'',$$

$$e^{-2j\theta_2} = r_{22}\left(r_{22} - \frac{r_{12}^2}{r_{22}}\right),$$

$e^{2j\theta_2}$ est donné de la même manière que $e^{2j\theta_1}$ en considérant les points O′ et O″ du quadripôle retourné.

Dans le cas d'un quadripôle sans pertes, ces relations s'écrivent

$$\theta_1 = \varphi_{11}, \qquad \theta_2 = -\varphi_{22}, \qquad \cos\alpha = |r_{11}|.$$

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3288.

(*Laboratoire d'Électronique et de Haute Fréquence, École Nationale supérieure d'Électrotechnique, d'Électronique et d'Hydraulique, 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Étude critique de la variation des constantes optiques de couches minces de semi-conducteurs en fonction de l'épaisseur.* Note (*) de MM. **Guy Perny** et **Rémy Lorang**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'anomalie des constantes optiques des couches minces, pour une épaisseur critique de l'ordre de 1000 Å, est réexaminée sous l'angle de sa relation avec les interférences à ondes multiples au sein des couches. On conclut à une anomalie réelle.

La variation, en fonction de l'épaisseur x des couches minces, du coefficient d'absorption maximale χ_m de la raie $\lambda = 4\,230$ Å de γ — Ag I à la température ambiante a été étudiée récemment ([1]). La courbe $\chi_m = f(x)$, que nous avions publiée, ne tenait pas compte d'un certain nombre de points aberrants apparaissant pour des épaisseurs voisines de 2 000 Å. Nous les mettions au compte d'erreurs expérimentales. Mais la répétition de ces points, dans des mesures ultérieures, nous fit une obligation d'étudier et de rechercher d'une manière plus approfondie les causes de leur apparition. Les erreurs expérimentales possibles, ou tout au moins celles d'entre elles qui pouvaient être mises au compte de manipulations imparfaites, ont été recherchées et éliminées le cas échéant.

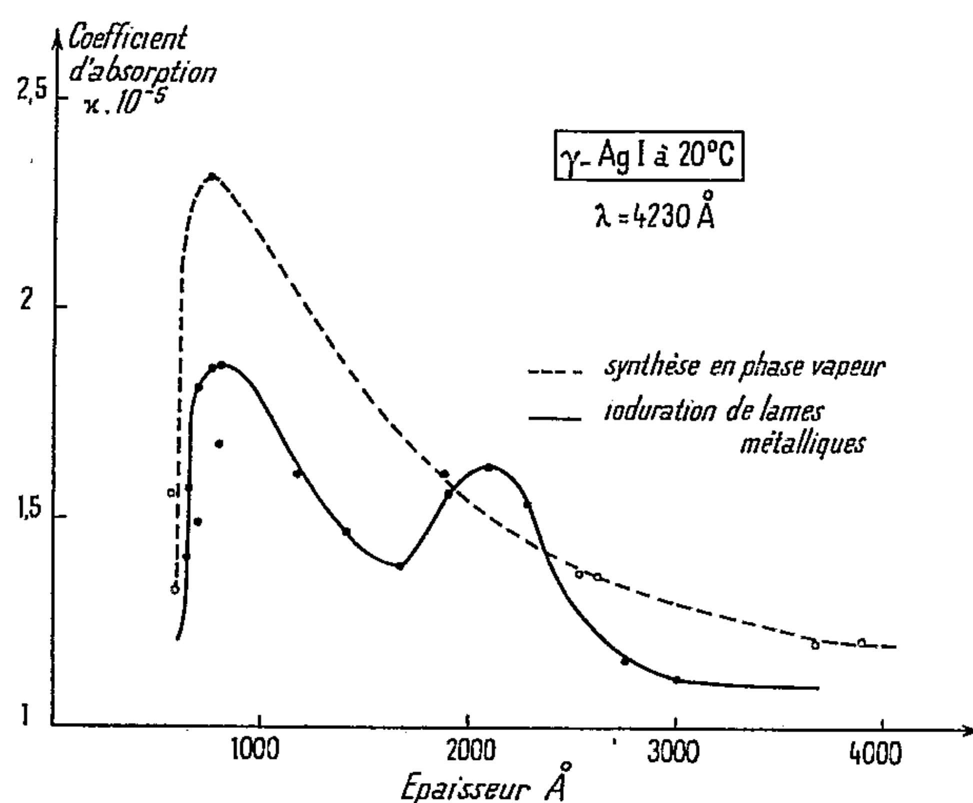
Le tracé des courbes $\chi_m = f(x)$ fait intervenir les valeurs de I_0^T, intensité transmise en incidence normale par le support nu, I^T, intensité transmise par le système couche-support. Il faut, par conséquent, tenir compte d'un affaiblissement des faisceaux par suite des pertes par réflexion en incidence normale sur le support et la couche. Notre dispositif goniométrique ne nous permettant pas de mesurer ces grandeurs, nous avons procédé indirectement à leur détermination en extrapolant à l'incidence nulle les résultats obtenus en incidence oblique à l'aide de lumière polarisée. Il se révéla que l'erreur systématique, commise en négligeant cette correction, était de l'ordre de 1 % seulement.

La persistance des points aberrants nous amena également à corriger nos résultats en tenant compte de l'intervention éventuelle de phénomènes d'interférences à ondes multiples au sein des couches minces. Cette idée nous fut suggérée par l'existence permanente d'un minimum du coefficient d'absorption absolu χ_m pour des épaisseurs voisines de 1000 Å dans les trois substances suivantes : Cu I, Ag I, Pb I_2. [L'allure générale des courbes $\chi_m = f(x)$ interdit *a priori* l'hypothèse d'une anomalie de maximum (*fig.*)]. En d'autres termes, nous avons examiné la possibilité que présentent ces couches d'être réfléchissantes pour $\lambda/4$.

Mais la recherche d'éventuelles interférences destructives est délicate, du fait de l'existence de trois facteurs de réflexion différents. Deux d'entre eux ont été négligés. Nous devons, par ailleurs, tenir compte de ce que la lumière monochromatique incidente est précisément celle qui correspond au maximum de la raie d'absorption de γ — Ag I à la température ambiante.

Nous introduisons, par conséquent, un terme d'absorption dans l'expression donnant l'intensité résultant des interférences à ondes multiples, absorption qui est précisément celle que nous cherchons. La correction se révéla ici aussi négligeable et sans effet sur l'anomalie de minimum en discussion.

Un moyen supplémentaire de s'assurer que ce minimum n'est pas dû à un phénomène de $\lambda/4$ consiste à changer de longueurs d'ondes. Nous avons ainsi tracé un réseau de huit courbes $\chi = f(x)$ pour huit longueurs d'ondes différentes comprises entre 4 000 et 6 000 Å. Nous n'avons observé aucun déplacement dans la position du minimum en fonction de l'épaisseur des couches (relation $x = \lambda/4n$).



Notons que si le minimum en discussion était dû à des phénomènes d'interférences, il fournirait immédiatement une méthode commode de détermination de l'indice de réfraction de la couche par la relation de phase : $n = \lambda/4x$.

Cette anomalie semble prendre, en conclusion, un caractère définitif, lié à la structure des couches minces pour une épaisseur critique de l'ordre de 1000 Å. Cette épaisseur varie naturellement d'une substance à l'autre, comme nous le montrerons prochainement. La variation réelle, dans les couches minces, du coefficient d'absorption, réputé constant, nous paraît dès lors certaine. Cette variation entraîne théoriquement et pratiquement celle de l'indice de réfraction. Une publication ultérieure, en cours de préparation, nous permettra de préciser ce dernier point.

Nos premiers résultats (1) ont d'ailleurs fait l'objet, d'une confirmation ultérieure par des chercheurs travaillant indépendamment sur le même sujet (2).

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) G. Perny, M. Brendle et R. Lorang, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1618.

(2) R. Philip, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3974.

(*Laboratoire de Physique, École Supérieure de Chimie de Mulhouse.*)

SPECTROSCOPIE. — *Source d'émission de spectre continu s'étendant du visible à l'ultraviolet extrême.* Note (*) de Mlle GERMAINE BALLOFFET, MM. JACQUES ROMAND et BORIS VODAR, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs décrivent une source émettant un spectre continu s'étendant du visible à l'ultraviolet extrême (80 Å); cette source est une forme modifiée d'une étincelle condensée dans le vide à trois électrodes dans laquelle le courant maximal de la décharge atteint une valeur suffisamment élevée (de l'ordre de 50 000 A) en un temps très court (de l'ordre de 0,3 μs).

On sait qu'un spectre continu peut être obtenu, dans la région spectrale de l'ultraviolet lointain, en produisant, par une décharge condensée dans un gaz à basse pression, un plasma de grande densité de particules. Malgré des perfectionnements récents ([1]), ce type de source présente divers inconvénients, en particulier une décroissance rapide du côté des courtes longueurs d'onde, qui en limite l'emploi vers 300 Å environ.

Par ailleurs, au cours de travaux antérieurs sur les étincelles condensées sous vide ([2]), on a observé l'apparition d'un fond continu plus ou moins intense (superposé aux raies d'émission des électrodes), lorsque l'énergie électrique instantanée est élevée et avec des électrodes d'un métal riche en électrons; de cette étude on a pu conclure que, pour favoriser l'émission du spectre continu, il est nécessaire d'avoir des valeurs de I (courant maximal) et dI/dt aussi élevées que possible. Partant de ces observations, nous avons entrepris la réalisation d'un circuit présentant les caractéristiques voulues (LC petit et C/L grand) pour réaliser ces conditions. La source (*fig.* 1) est du type à trois électrodes, dont le principe a été décrit par ailleurs, et comprend essentiellement un condensateur D de faible inductance, fermé sur un circuit coaxial L-E-A-C-T-B, l'étincelle se produisant à l'extrémité de A dans la coupure AC ménagée dans cette ligne. L'amorçage s'obtient au moyen de l'électrode F. L'isolement électrique se réalise par la pièce en stéatite P et l'étanchéité est assurée par les joints représentés. L'observation se fait latéralement par le trou percé dans la paroi du tube T au niveau de l'anode A. Les conditions pratiques sont les suivantes : capacité, 0,5 μF; tension, 22 kV; self totale, 0,08 μH; courant maximal, 55 000 A; période, 1,25 μs. Dans ces conditions, nous avons pu observer, avec une anode d'un métal lourd riche en électrons (uranium, plomb, platine) un fond continu très intense couvrant tout le domaine de l'ultraviolet lointain depuis 2 000 Å jusqu'à la limite de nos possibilités d'observation (environ 80 Å avec un spectrographe à réseau en incidence rasante). Le spectre continu le plus intense, sans superposition d'aucune raie d'émission dans toute la région spectrale comprise entre 2 000 et 100 Å, a été obtenu avec une anode d'uranium et les seules raies présentes, en absorption, étaient les premières raies de la série de Lyman de l'hydrogène atomique. Par contre, avec une anode de

magnésium ou d'aluminium le fond continu est inexistant au-dessous de 2 000 Å.

Les spectres obtenus dans le visible et l'ultraviolet proche au moyen d'un montage stigmatique ont confirmé dans l'ensemble ces observations.

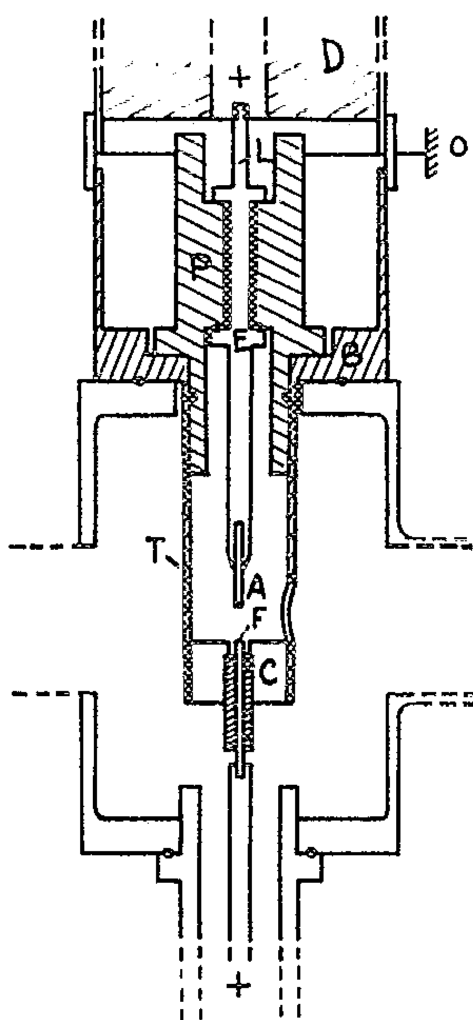


Fig. 1.

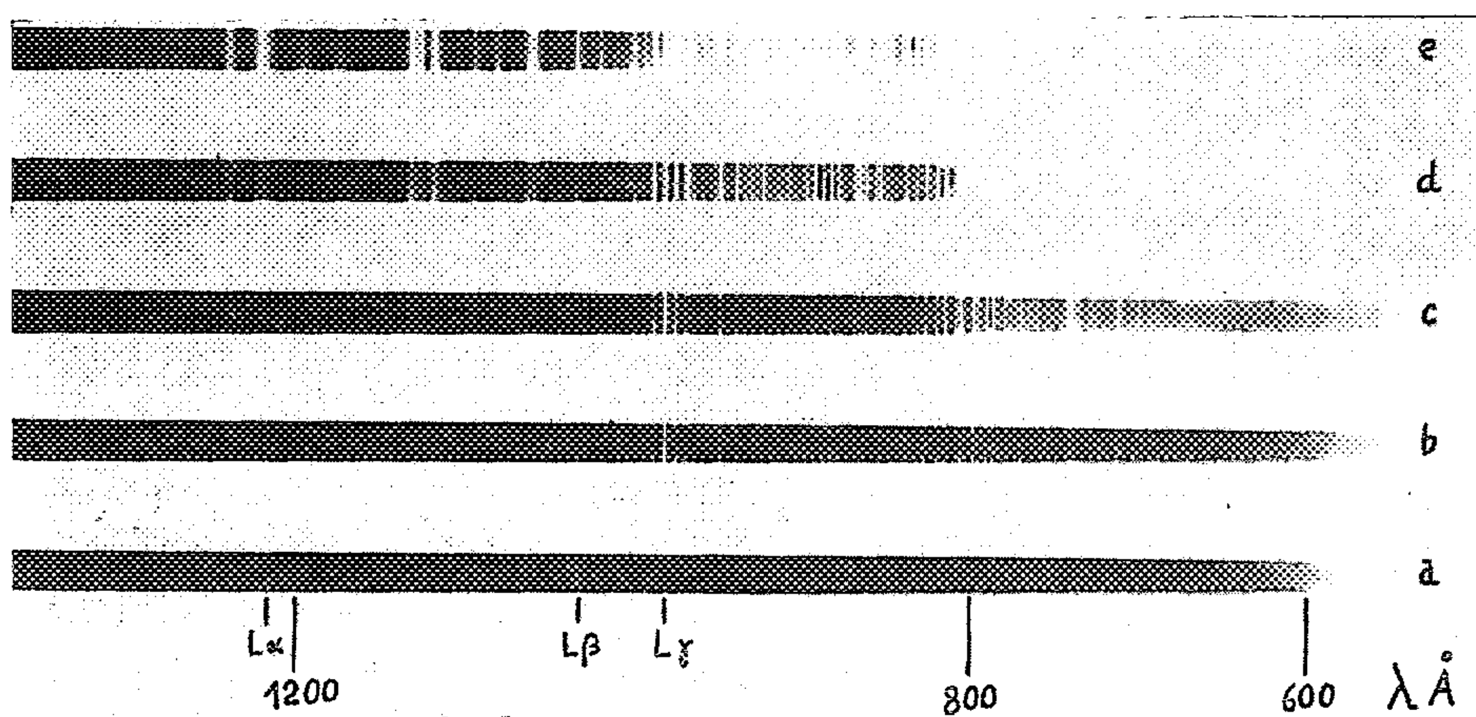


Fig. 2.

En particulier, le spectre continu reste très pur avec l'uranium, par contre avec l'aluminium des raies très intenses sont superposées au fond continu qui apparaît dans cette région. Enfin, avec une électrode d'uranium on a pu localiser l'émission du spectre continu sur l'électrode ou dans son voisinage très immédiat, la longueur de la partie émissive décroissant avec la longueur d'onde pour atteindre une valeur de quelques millimètres

seulement vers 500 Å (ainsi que nous l'ont montré d'autres essais de caractère préliminaire).

La source qui vient d'être décrite fournissant un spectre continu dans un domaine très vaste de longueurs d'onde peut avoir de nombreuses applications. A titre d'exemple nous donnons (*fig.* 2), dans la région spectrale 1 300-600 Å, le spectre d'émission (*a*) obtenu avec 40 étincelles et une anode d'uranium, ainsi que les spectres d'absorption de l'azote pour des pressions de ce gaz dans la cuve du spectrographe (parcours de 2 m) de l'ordre de 10^{-3}, 3.10^{-3}, 10^{-2} et $2,3.10^{-2}$ mm Hg (spectre *b*, *c*, *d*, *e*, respectivement). Remarquons que les bandes d'absorption, visibles du côté des grandes longueurs d'onde du spectre, ne sont pas dues à l'azote mais à un dégazage dans le spectrographe, vraisemblablement à la vapeur d'eau.

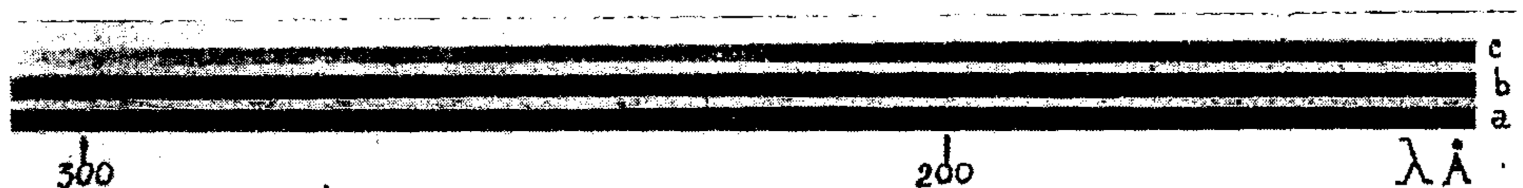


Fig. 3.

La figure 3 correspond à la même source que la figure 2, mais dans la région spectrale 300-150 Å; les spectres ont été obtenus avec une anode de platine et 15 étincelles et correspondent à des pressions d'air de 10^{-3}, 2.10^{-2} et 5.10^{-2} mm Hg dans la cuve du spectrographe (spectre *a*, *b*, *c*, respectivement).

On peut penser qu'un freinage électronique, dans la gaine de vapeur métallique d'atomes et d'ions entourant l'anode, est à l'origine du fond continu émis. *A priori* il ne semble pas en effet impossible que, dans une vapeur de densité moindre que celle du métal solide (ou de densité variable en fonction de l'épaisseur), l'émission de freinage soit profondément modifiée par rapport à l'émission habituelle du type émission continue des rayons X qui, décroissant très vite vers les grandes longueurs d'onde, ne saurait expliquer nos résultats. A ce propos, il paraît utile cependant de préciser que nous avons aussi constaté une émission intense de rayons X, le long de l'anode et à son extrémité (sans avoir d'ailleurs jusqu'ici déterminé la nature du spectre émis). Une discussion plus approfondie ne pourra être faite utilement que lorsque des résultats expérimentaux plus complets auront été rassemblés et des calculs effectués sur la base des hypothèses de travail, qui viennent d'être esquissées.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) W. R. S. GARTON, *J. Sc. Instr.*, 36, 1959, p. 11.

(2) G. BALLOFFET, *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 1256.

(3) J. ROMAND, G. BALLOFFET et B. VODAR, *Spectrochimica Acta*, 14, 1959, p. 454.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude des sulfates de chrome-III par thermogravimétrie et spectrographie d'absorption infrarouge.* Note (*) de Mlle **Mireille Harmelin**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude mixte, par thermogravimétrie et spectrographie d'absorption infrarouge, permet de préciser la nature des liaisons des 14 mol d'eau de constitution du sulfate violet. Six d'entre elles présentent une liaison directe avec les groupements sulfates, les huit autres sont groupées autour des deux atomes de chrome, avec des forces variables et possibilité de ponts hydroxyles.

Le sulfate de chrome-III se présente à l'état solide, tantôt sous forme de paillettes violettes à reflet nacré, tantôt sous forme de poudre verte, suivant la méthode de préparation utilisée. Les deux espèces se distinguent, de prime abord, par un état d'hydratation différent. En adoptant la représentation schématique provisoire $Cr_2(SO_4)_3.nH_2O$, les valeurs de n comprises entre 14 et 18 correspondent à l'espèce violette [(1) à (6), (14)] et celles comprises entre 11 et 5 à l'espèce verte (7).

Nous avons essayé de connaître la valeur exacte de n en surveillant rigoureusement les conditions de formation des sulfates, et en suivant les modes opératoires de Highley (1) et de Löwel (4) pour la forme violette et de Recoura (7) pour la forme verte.

L'analyse chimique et l'examen des courbes de thermolyse, réalisées sur une thermobalance Chevenard à enregistrement photographique, montrent que la teneur en eau des paillettes violettes est variable d'une préparation à l'autre, ce qui explique les divergences entre les opinions des auteurs. L'état d'hydratation le plus élevé qu'on puisse obtenir, correspond à $n = 18$. Il est très rare d'arriver à ce dernier hydrate. Le plus souvent, la valeur de n se situe entre 16 et 17. Elle dépend étroitement des conditions de séchage et de conservation, comme cela arrive d'ailleurs pour un grand nombre de poudres. Des préparations effectuées en maintenant la température de la solution mère à 3-5, 23-25 et 37-40°C, pendant la précipitation du sulfate par l'alcool, ont montré que le facteur température du bain était sans influence.

On peut préparer la forme verte directement en présence d'une quantité d'eau limitée (7), ou bien par chauffage de la forme violette. La courbe de thermolyse du sulfate violet présente, en effet, les caractéristiques suivantes : *a.* entre 35 et 80°C, départ de l'eau peu liée, que nous appellerons « eau de mouillage » de préférence à « eau de cristallisation »; cette quantité d'eau, expulsée au-dessous de 80°C, varie suivant la teneur initiale en eau du sulfate. Elle est toujours telle qu'on obtienne l'hydrate à 14 H_2O à partir de 80°C. Pour la vitesse d'échauffement linéaire de 100°/h et un poids de substance de 300 mg, cet hydrate violet à 14 H_2O reste stable jusqu'à 115°C; *b.* entre 115 et 540°C, départ des 14 mol d'eau de constitution. Après le départ de 10 d'entre elles environ, un changement de pente se produit

vers 170°C. Nous avons essayé d'isoler, par des mises en thermostat systématiques, de 10 en 10° depuis 120°C, l'hydrate vert à 6 H_2O déjà signalé ([6]), mais nous n'avons jamais observé de palier permettant de prouver son existence. On remarque seulement un ralentissement très net de la vitesse de départ de l'eau, à partir des composés contenant 4 mol d'eau; *c.* entre 540 et 570°C, un palier correspond au sulfate anhydre $Cr_2(SO_4)_3$ de couleur marron rouge; *d.* entre 570 et 730°C, le sulfate se décompose avec départ d'anhydride sulfurique; le résidu est constitué par l'oxyde de chrome-III.

La courbe de thermolyse du sulfate vert préparé directement ([7]) et contenant environ 11 mol d'eau, montre un départ d'eau continuel depuis 60°C jusqu'à 500°C; la décomposition commence aussi dès 570°C.

Les spectres d'absorption infrarouge de ces différents corps ont été enregistrés, à l'état de poudre sèche ou de poudre humectée avec de la vaseline ou de l'hexachlorobutadiène, avec quatre spectrographes Perkin-Elmer, modèles 21 et 12 C, équipés respectivement avec des prismes en fluorure de calcium, fluorure de lithium, chlorure de sodium et bromure de césium.

Bien qu'il soit difficile de donner l'interprétation exacte de chacune des bandes, on peut grouper les spectres des sulfates de chrome-III en trois types, suivant l'état d'hydratation. Les spectres fournis par les sulfates à 16-18 et 14 H_2O correspondent au premier. Leur analogie avec ceux de l'alun de chrome-potassium, pour lequel nous avons proposé ([8]), ([9]) la formule $K[Cr(H_4SO_6)_2(H_2O)_2].6H_2O$, permet d'envisager un même type de structure, c'est-à-dire une liaison directe entre certaines molécules d'eau et les groupements sulfates (2 mol d'eau pour chaque ion métasulfate SO_4^{--}), donnant l'ion orthosulfate $H_4SO_6^{--}$ de l'alun de chrome-potassium et des schönites ([11]). L'influence des molécules d'eau sur la symétrie de l'ion SO_4^{--} se manifeste dans les spectres d'absorption infrarouge par une modification simultanée du nombre et de la position des maximums d'absorption, en accord avec C. Duval et J. Lecomte ([10]). Les vibrations ν_1 et ν_2 deviennent actives (986 et 467 cm^{-1}), tandis que ν_3 se trouve déplacée vers les basses fréquences (1 092 cm^{-1}); seule ν_4 apparaît à sa position habituelle (610 cm^{-1}). La présence des groupements OH des ions orthosulfates se manifeste par les bandes 2 500 et 3 000 cm^{-1}, qui se déplacent par deutération avec un rapport de 1,34 inférieur à la valeur théorique 1,37, ce qui pourrait indiquer l'existence de ponts d'hydrogène ([12]). Trois autres bandes à 432, 539 et 940 cm^{-1} sont probablement dues à l'eau car elles disparaissent par chauffage jusqu'à 170°C, et ne se manifestent pas chez le produit deutéré. Une bande à 1 635 cm^{-1} indique la présence de molécules d'eau à l'état H_2O.

Les composés obtenus par mises en thermostat entre 120 et 400°C, dont la teneur en eau est comprise entre 4 et 2 H_2O, donnent un second type de spectres. On y remarque la disparition de la bande 1 092 cm^{-1} et son remplacement par deux bandes assez fortes vers 1 060 et 1 200 cm^{-1},

comme c'était aussi le cas pour l'alun anhydre K [Cr $(SO_4)_2$]. Cette disparition de la bande caractéristique du groupe sulfate relève certainement de la dissimulation des radicaux sulfates vis-à-vis de leurs réactifs habituels dans les solutions aqueuses vertes obtenues à partir de ces composés. Un phénomène analogue a été observé par C. Duval ([13]) avec le persulfate de potassium. Dans la région de 3 μ, on observe le déplacement à 3 200 cm^{-1} de la large bande 3 000 cm^{-1}, en même temps que la disparition de la bande 2 500 cm^{-1}. Par contre, la bande de 1 630 cm^{-1} persiste. On peut conclure à l'existence des quatre dernières molécules d'eau sous forme H_2O. Une bande nouvelle apparaît à 371 cm^{-1}, mais son attribution n'a pas encore été possible.

Le troisième type de spectre est fourni par le sulfate de chrome anhydre. Il se caractérise par un grand nombre de bandes, en rapport avec la levée de dégénérescence des vibrations ν_2, ν_3 et ν_4. On observe ainsi trois groupes de bandes à 443-476 cm^{-1}, 1 108-1 123-1 138 cm^{-1} et 600-630-669 cm^{-1}. La bande de 375 cm^{-1} persiste avec une intensité très forte. Une autre bande assez forte se situe à 500 cm^{-1}. La bande moyenne de 1 285 cm^{-1} peut correspondre à l'harmonique $2\nu_4$ et la bande de 1 070 cm^{-1} à la vibration ν_1.

En conclusion, on peut envisager la répartition suivante pour les 14 mol d'eau de constitution. Six sont rattachées sous forme de groupements hydroxyles aux trois radicaux orthosulfates H_4SO_6 et sont expulsées entre 120 et 170°C en même temps que 4 mol d'eau liées directement aux deux atomes de chrome par des liaisons assez fragiles. Il est possible que deux de ces molécules d'eau forment un pont entre les deux atomes de chrome. Quatre autres molécules d'eau sont retenues plus fortement autour des deux atomes de chrome et ne sont expulsées qu'entre 170 et 540°C.

(*) Séance du 19 juin 1961.
(1) G. O. Highley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 26, 1904, p. 613.
(2) R. Weinland et Krebs, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 49, 1906, p. 160.
(3) H. Schroetter, *Pogg. Ann.*, 53, 1841, p. 516.
(4) H. Löwel, *J. Pharm. Chim.*, 7, 1845, p. 321.
(5) A. Sénéchal, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 552.
(6) A. Étard, *Comptes rendus*, 84, 1877, p. 1089.
(7) A. Recoura, *Bull. Soc. Chim.*, 7, 1892, p. 200.
(8) M. Harmelin et C. Duval, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1123.
(9) M. Harmelin et C. Duval, *Mikrochim. Acta*, 5, 1960, p. 863.
(10) C. Duval et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1153.
(11) N. Lendormy, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 6 juin 1961.
(12) V. von Keussler et G. Rossmy, *Z. Elektrochem.*, 60, 1956, p. 136.
(13) C. Duval, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1646.
(14) Mme E. Cotton-Feytis, *Ann. Chim.*, [10], 4, 1925, p. 9.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conductibilité protonique dans l'eau pure.* Note de M. **Georges Perrault**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie l'énergie d'activation de conductibilité dans l'eau pure. On est amené à supposer à basse température une conductibilité protonique nucléaire à laquelle se superpose à température plus élevée une conductibilité due au proton solvaté.

Connaissant les propriétés physiques de l'eau pure à différentes températures (viscosité, conductibilité, produit ionique, conductibilité équivalente limite, constante diélectrique) [1], [2], [3] nous avons appliqué à ce cas les résultats théoriques d'une étude précédente [4]. Nous obtenons les valeurs de l'énergie E_{H^+} à différentes températures (courbe 1) et les valeurs correspondantes de r_{H^+} (courbe 2).

θ (°C)	0.	18.	25.	34.	50.
E_{H^+} (eV)	0,234	0,251	0,260	0,246	0,103
$10^5.r_{H^+}$ (Å)	1,56	1,61	1,55	3,95	$2,2.10^3$

On trouve pour les basses températures une valeur proche de $1,55.10^{-5}$ Å correspondant au noyau de l'atome d'hydrogène ainsi qu'il a déjà été signalé par nous [4].

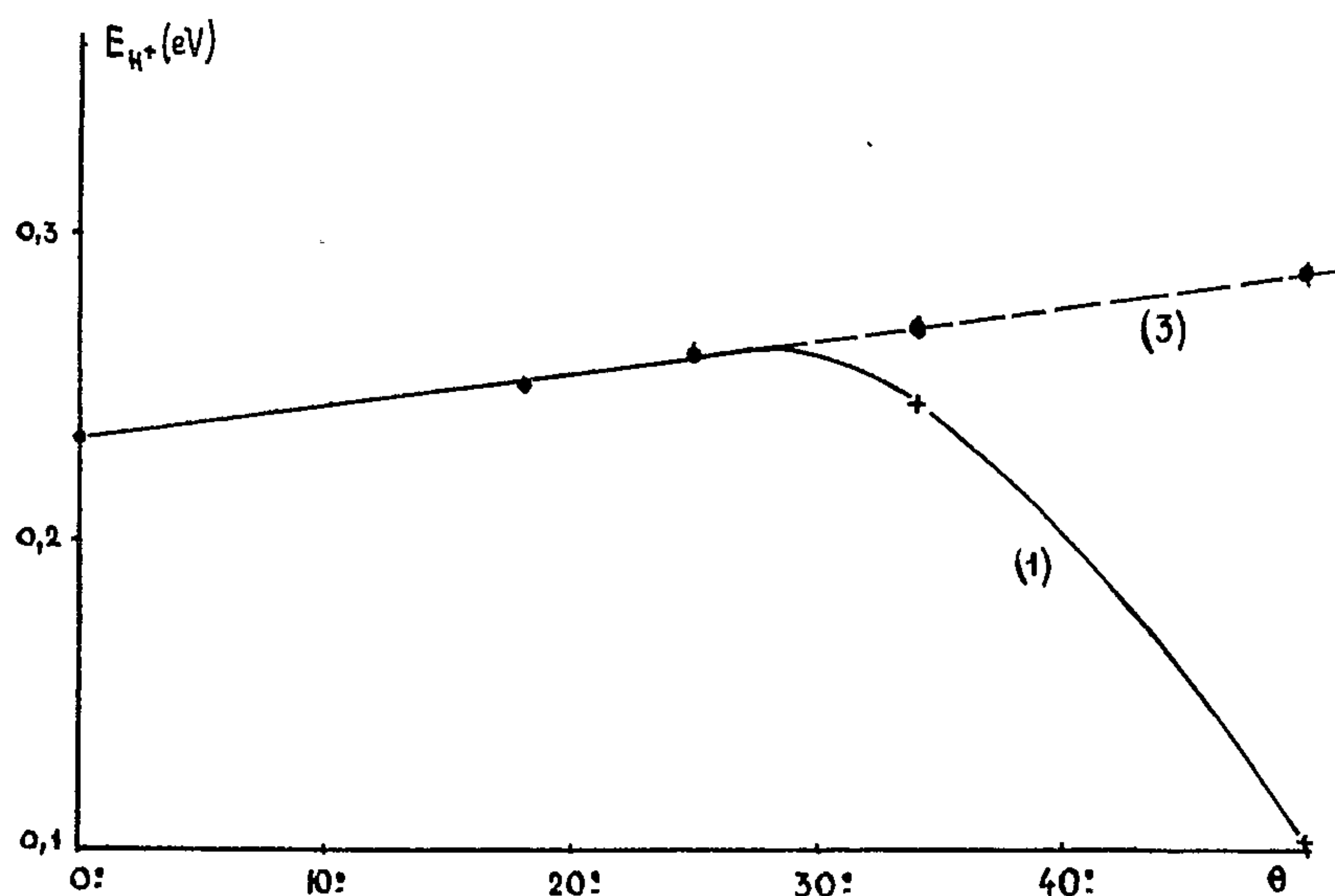


Fig. 1.

L'élévation de l'énergie E_{H^+} entre 0 et 25° pourrait s'expliquer par l'accroissement des forces électrostatiques corrélatif à l'abaissement de la constante diélectrique. Si nous admettons que $E_{H^+}\varepsilon$ = Cte nous obtenons une valeur de E_{H^+} (courbe 3) et la valeur de r_{H^+} correspondante (courbe 4) qui reste alors voisine de $1,55.10^{-5}$ Å quelle que soit la température. On est alors

amené à supposer que, au-dessus de 25°, il se superpose à la conductibilité sous forme nucléaire une conductibilité sous forme solvatée $H^+(H_2O)_4$. Dans ces conditions, nous obtenons la relation

$$(1)\qquad \tau f_{0H^+} E_{H^+} + (1-\tau) f_{0H^+, 4H_2O} E_{H^+, 4H_2O} = f.\left[E_\lambda + E_{\eta} - \frac{1}{2}\Delta G\right].$$

τ est la fraction de la conductibilité protonique sous forme nucléaire. Le schéma géométrique correspondant à l'ion solvaté nous permet d'estimer le rayon de la particule à 2,10 Å environ. On peut alors déterminer les intervalles très étroits, dans lesquels τ permet la détermination de $E_{H^+, 4H_2O}$ à partir de la relation (1). Nous obtenons

θ (°C)...........	0.	18.	25.	34.	50.
τ...............	1,0	1,0	1,0	$0,904 < \tau < 0,907$	$0,348 < \tau < 0,351$

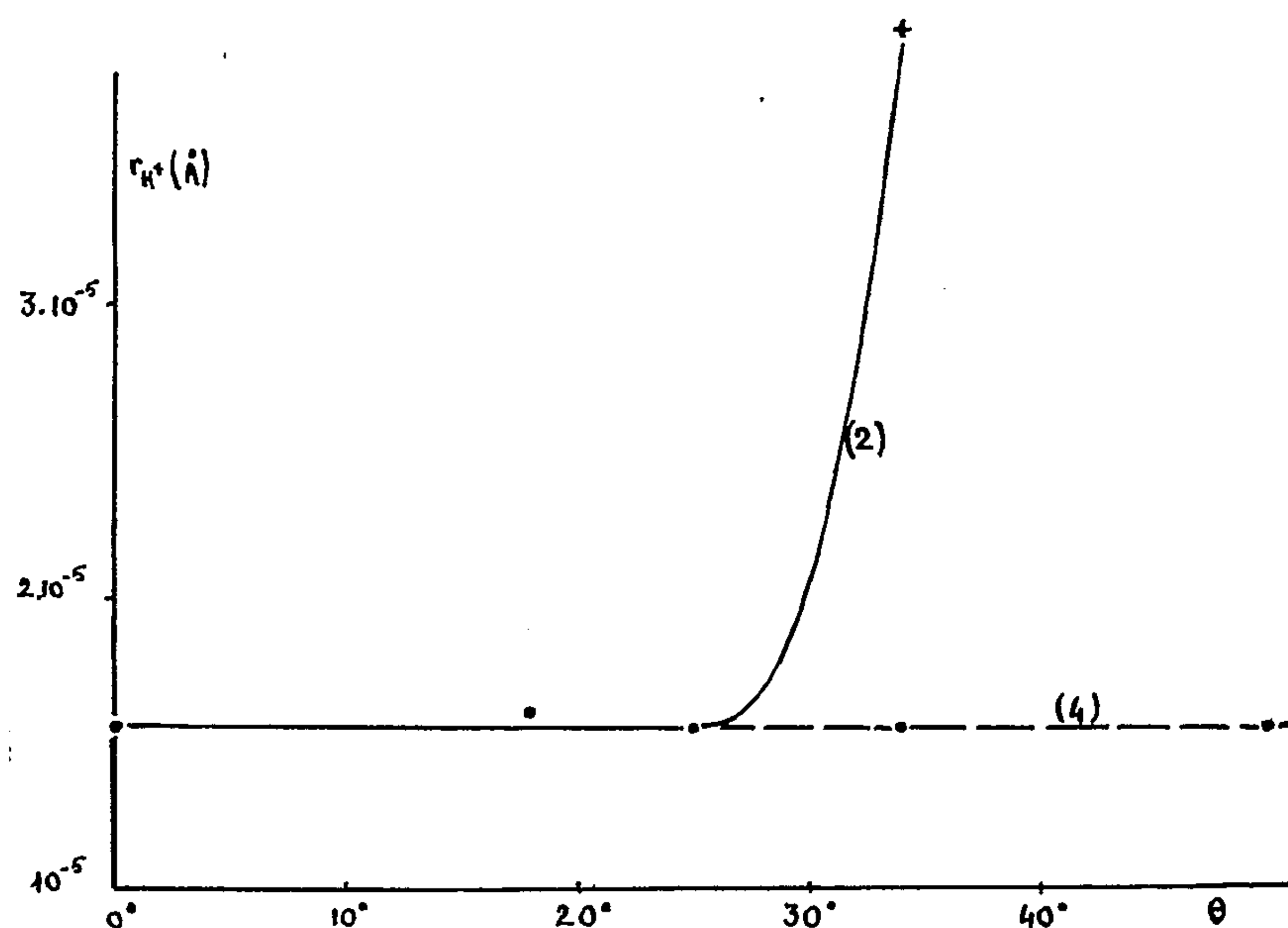


Fig. 2.

La vérification expérimentale entre 0 et 25° de la relation $E_{H^+}\varepsilon = \text{Cte}$ et son extrapolation valable aux températures supérieures permet de penser que l'énergie de cohésion du système H^+, 4 H_2O est d'origine essentiellement électrostatique.

En assimilant chaque molécule d'eau à un doublet possédant une charge égale à deux fois la charge élémentaire et de moment dipolaire 1,87 debye, la distance des deux pôles de ce doublet est de 0,19 Å. Nous pouvons calculer l'énergie électrostatique du système constitué par le proton et les quatre doublets équivalents aux molécules d'eau et nous en déduisons la distance séparant le proton du pôle négatif de chacun des doublets : 0,98 Å. Or, si l'on considère le rayon covalent de l'atome d'oxygène égal à 0,66 Å ([5]),

le rayon de la cavité centrale du tétraèdre (6) étant de 0,31 Å, nous constatons que le pôle négatif du doublet équivalent se trouve très près du centre de l'atome d'oxygène. De là on peut déduire un rayon de 2,06 Å pour l'édifice H^+, 4 H_2O.

(1) F. KOHLRAUSCH et AD. HEYDWEILLER, *Z. Phys. Chem.*, 14, 1894, p. 317.

(2) R. H. ROBINSON et R. M. STOKES, *Electrolytes solutions*, Londres, 1955.

(3) E. C. BINGHAM, G. F. WHITE, AD. THOMAS et J. L. CADWELL, *Z. Phys. Chem.*, 83, 1913, p. 647.

(4) G. PERRAULT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3779.

(5) L. PAULING, *Nature of the chemical bond*, Ithaca, 1948.

(6) E. DARMOIS, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 577.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps Solide et Électrochimie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Essai d'une méthode de calcul des potentiels chimiques dans les réactions en milieu fondu.* Note de M. **Maurice Abraham**, Mme **Josette Dupuy** et M. **Jean Brenet**, présentée par M. Louis de Broglie.

On peut aborder le calcul des potentiels chimiques des constituants de réactions électrochimiques, à l'aide d'hypothèses suggérées par la structure pseudo-ordonnée et lacunaire de nombreux sels fondus.

Dans un travail précédent [1], [2], nous nous sommes référés aux conceptions de Frenkel, Bockris et d'autres auteurs sur les propriétés des liquides [3], [4].

On admet qu'une électrolyse simple d'un composé ionique (A^-C^+) donne lieu aux réactions suivantes :

A l'anode :



$$(1)\qquad A^- \rightleftharpoons A + e_m^A;$$

A la cathode :



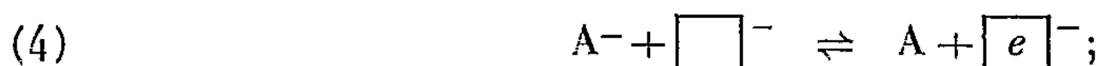
$$(2)\qquad C^+ + e_m^C \rightleftharpoons C;$$

e_m^A et e_m^C sont les électrons métalliques à l'anode et à la cathode. Quand le composé ($A^- C^+$) est à l'état solide, ces réactions n'évoluent pas dans le sens de la formation d'atomes neutres, ou, du moins, avec difficulté et dans des cas particuliers, bien que les ions existent dans le réseau. Dans ces conditions, on peut supposer que ces réactions sont le résultat d'autres réactions faisant intervenir des constituants intermédiaires qui existeraient en plus grand nombre dans le liquide que dans le solide et dans un état, peut-être, de plus grande réactivité. Suivant les hypothèses formulées antérieurement [1], [2] nous supposons les réactions intermédiaires suivantes:

A l'anode :



$$(3)\qquad \boxed{e}^- \rightleftharpoons \boxed{}^- + e_m^A,$$



$$(4)\qquad A^- + \boxed{}^- \rightleftharpoons A + \boxed{e}^-;$$

A la cathode :



$$(5)\qquad e_m^C + \boxed{}^- \rightleftharpoons \boxed{e}^-,$$



$$(6)\qquad \boxed{e}^- + C^+ \rightleftharpoons C + \boxed{}^-.$$

Ces réactions donnent bien les réactions globales (1) et (2). $\boxed{}^-$ désigne une lacune de site anionique et $\boxed{e}^-$ une lacune semblable ayant piégé un électron.

(3) et (5) représentent une même réaction qui apparaît à l'anode et à la cathode, mais avec une évolution en sens inverse en cours d'électrolyse. (4) et (6) sont des réactions secondaires dont les cinétiques et les conditions

d'évolution peuvent être différentes, ce qui expliquerait, éventuellement, certains écarts à la loi de Faraday.

Une condition nécessaire, mais non suffisante, de l'électrolyse peut s'écrire

$$\bar{\mu}(e_m^{A}) < \bar{\mu}\left(\boxed{e}^{-}\right) - \mu\left(\boxed{}\right) < \bar{\mu}(e_m^{C})$$

conformément à l'expression de l'affinité chimique qui indique le sens d'évolution d'une réaction. $\bar{\mu}$ désigne les potentiels électrochimiques. Il est donc important de pouvoir calculer les potentiels chimiques et électrochimiques des constituants intervenant dans les réactions envisagées. Nous avons fait un calcul du potentiel chimique de l'électron du constituant $\boxed{e}^{-}$ en nous basant sur les approximations indiquées [1], [2]. L'ordre à courte distance et la structure lacunaire, laissent supposer que les procédés utilisés dans la physique des solides pourraient être appliqués à l'étude d'électrolytes en fusion. Krögers, Stieltjes et Vink [3] ont introduit dans la thermodynamique du solide des notions nous paraissant valables en Électrochimie. Ces auteurs distinguent le potentiel chimique virtuel d'un élément de structure et le potentiel chimique réel d'une unité de construction. Transposées en Électrochimie, ces notions se présentent simplement ainsi : un ion A^- sur un site anionique d'un pseudo-cristal liquide est un élément de structure parce qu'il intervient dans la définitition de la « structure » de l'électrolyte. La condition d'électroneutralité impose que toute variation portant sur le nombre de A^- entraîne une variation portant sur le nombre de cations C^+. On définit une énergie libre de Gibbs virtuelle, G^*, fonction homogène de degré un des éléments de structure, énergie qui doit coïncider à chaque instant avec G. Le potentiel chimique, dérivée partielle de G^* par rapport au nombre de A^-, ne peut avoir qu'un sens virtuel. Par contre, une paire, molécule ou complexe ($A^- C^+$) est une unité de construction parce qu'elle intervient dans la réalisation pratique de la « construction » du pseudo-cristal. La dérivée partielle de G par rapport au nombre d'unités ($A^- C^+$) correspond à une opération physiquement réalisable, en principe, et définit donc un potentiel chimique réel. Les conclusions que nous pouvons retenir sont :

1° Ces potentiels ont le caractère thermodynamique des potentiels réels;

2° Il existe des relations simples entre potentiels chimiques virtuels (ξ) et réels (μ), susceptibles de permettre la confrontation du calcul et de l'expérience;

3° Toute ambiguïté est levée par l'utilisation de ces éléments de structure;

4° Les lacunes, électrons, lacunes piégeant des électrons, etc. sont des éléments de structure.

Avec les mêmes notations déjà utilisées [1] et suivant la statistique de Fermi-Dirac, l'enthalpie libre des électrons s'écrit

$$G = -nkT\alpha = -nkT \operatorname{Log} \frac{\lambda}{1-\lambda}.$$

On fait coïncider avec G une enthalpie libre virtuelle G^* :

$$G^* = N\xi_L + N'\xi_A, \qquad \text{avec} \quad N + N' = n,$$

N' représentant le nombre d'électrons anioniques. D'où le potentiel chimique virtuel des électrons lacunaires

$$\xi_L = \frac{\partial G^*}{\partial N} = \frac{\partial G}{\partial N} = -kT\left(\frac{1}{\lambda} + \text{Log}\,\frac{\lambda}{1-\lambda}\right).$$

De la même façon, on peut attribuer un potentiel chimique virtuel aux électrons anioniques

$$\xi_A = \frac{\partial G^*}{\partial N'} = \frac{\partial G}{\partial N'} = kT\left(\frac{1}{1-\lambda} - \text{Log}\,\frac{\lambda}{1-\lambda}\right).$$

On vérifie bien avec ces relations l'homogénéité de degré un de G par rapport à ξ_A et ξ_L et la loi de Gibbs-Duhem.

Dans une étude plus poussée nous ne devrons probablement pas conserver l'approximation de deux niveaux d'énergie introduits précédemment (1) (2). D'autre part, il est vraisemblable que les lacunes élémentaires s'associent pour donner des trous de dimensions variables et l'on ne doit pas exclure la possibilité d'autres réactions partielles que (3), (4), (5), (6).

(1) M. ABRAHAM et J. BRENET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2921.

(2) M. ABRAHAM et J. BRENET, *Silicates Industriels*, 26, 1961, p. 227.

(3) J. FRENKEL, *Kinetic theory of liquids*, Dover publications, Inc., New York.

(4) J. O'. M. BOCKRIS, *Modern aspects of Electrochemistry*, Butterworth scientific publications, 1954.

(5) F. A. KRÖGERS, F. H. STIELTJES et H. J. VINK, *Philip Research Reports*, 14, 1959, p. 557-601.

(*Laboratoire de Chimie physique du Corps Solide et d'Électrochimie, Faculté des Sciences, Université de Strasbourg.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de la désassociation d'alcools et de phénols dans les solvants « inertes ».* Note (*) de Mlle **Maryvonne Martin** et Mme **Michèle Quilbeuf**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans le cadre d'une étude comparative ([5]), par Résonance Magnétique Nucléaire (R. M. N.) des phénomènes de désassociation, complexation et ionisation dans les alcools et les phénols ([1]), ([4]), nous étudierons ici plusieurs composés hydroxylés dilués dans des solvants dits « inertes ».

Nous avons mesuré (Trüb-Taüber; 25 MHz, repère interne cyclohexane; $\delta = 0.10^{-6}$ pour le tétraméthylsilane) les variations du déplacement chimique δ de la raie OH en fonction de la fraction molaire c du composé hydroxylé dans la solution.

La figure 1 représente les courbes de dilution du *t*-butanol dans C_6H_{12}, CCl_4 et $CHCl_3$; sur les figures 2 et 3 nous avons groupé les courbes relatives à quelques alcools et phénols dans CCl_4 et $CHCl_3$; on prendra garde au fait que les déplacements ont été rapportés à une même origine arbitraire.

Utilisant une méthode proposée par Saunders et Hyne ([8]), nous avons évalué une constante d'équilibre globale K ([6]) pour la désassociation ([9]). On constate, par exemple sur la figure 1, que les déplacements relatifs au *t*-butanol dans $CHCl_3$ se situent sensiblement sur la courbe théorique $K = 1$; les désassociations par C_6H_{12} et CCl_4 correspondent de même à des constantes de l'ordre de 15 et 100 respectivement.

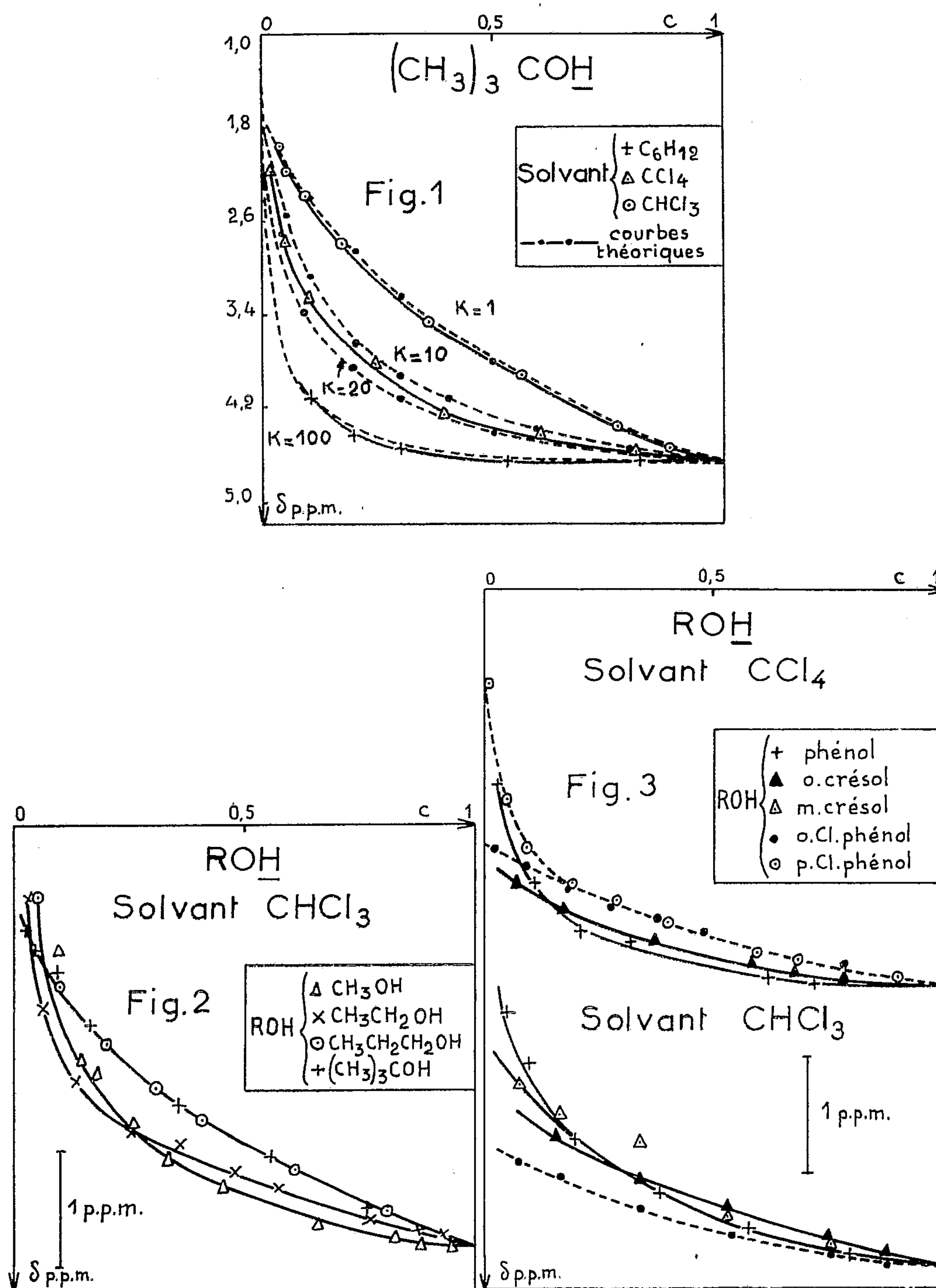
Nous avons groupé dans le tableau suivant quelques valeurs de K ainsi que les déplacements $\Delta\delta = \delta_p - \delta_1$ qui caractérisent l'état d'association de la substance pure (δ_p, raie OH dans le produit non dilué; δ_1, position pour la dilution infinie : monomère).

Soluté.	Solvant.	δ_p (10^{-6}).	$\Delta\delta$ (10^{-6}).	K ordre de grandeur.
CH_3OH	CCl_4	4,88	4,55*	-
CH_3CH_2OH	CCl_4	5,36	4,5	50
	$CHCl_3$			18
$CH_3CH_2CH_2OH$	CCl_4	5,36	-	-
$(CH_3)_3COH$	C_6H_{12}	4,64	3,35	100
	CCl_4		3,35	15
	$CHCl_3$		2,95	1

Soluté.	Solvant.	δ_p (10^{-6}).	$\Delta\delta$ (10^{-6}).	K ordre de grandeur.
Ⓓ OH	CCl_4	7,64	3,4	35
	$CHCl_3$			10
o-CH_3 Ⓓ OH	$CHCl_3$	6,56	1,5	-
m-CH_3 Ⓓ OH	$CHCl_3$	7,82	≃3,4	-
o-Cl Ⓓ OH	CCl_4	6,48	1,2	-
p-Cl Ⓓ OH	$CHCl_3$	7,60	2,8	10
o-NO_2 Ⓓ OH	-	≃10,64	-	-
o-$COOCH_3$ Ⓓ OH	C_6H_{12}	11,04	0,5	-
o-CHO Ⓓ OH	-	11,04	-	-

L'insuffisance de l'approximation à une seule constante K a été maintes fois soulignée ([3]); elle s'est cependant avérée utile dans nos études comparatives des alcools et phénols ([5]).

En comparant les courbes (*fig.* 1) et les valeurs de K relatives au *t*-butanol, on observe *un accroissement de la désassociation dans*



l'ordre C_6H_{12} CCl_4 $CHCl_3$. Ce fait, qui apparaît aussi dans les phénols, confirme des observations déjà faites sur divers alcools ([1]); il s'interprète

par l'influence désassociante des atomes de chlore de CCl_4 et $CHCl_3$, doublée, pour $CHCl_3$, d'une interaction du type R—O...$HCCl_3$.



H

Les courbes relatives aux solutions de méthanol, éthanol, propanol ou *t*-butanol dans $CHCl_3$ (*fig.* 2) mettent en évidence (en accord avec l'absorption infrarouge) une diminution correspondante de l'autoassociation.

Il apparaît, d'autre part, que le *déplacement d'autoassociation* $\Delta\delta$ *diminue des alcools aux phénols, il est remarquablement faible dans l'o-crésol et l'o-chlorophénol*; ce résultat reste en accord avec la réduction de l'autoassociation provoquée par l'encombrement stérique d'un substituant en ortho. Tenant compte de données de l'effet Raman ([7]) qui indiquent pour l'*o*-chlorophénol une majorité de forme cis aux grandes dilutions (dès 85 % de solvant), nous pouvons confirmer que la *liaison intramoléculaire de l'o-chlorophénol est très faible* (*fig.* 3).

Il n'en est plus de même pour les composés chélatés (*o*-nitrophénol, aldéhyde salicylique, salicylate de méthyle, etc.), dont le déplacement important δ_p de la raie R. M. N. OH, dans le produit pur, confirme *une forte chélation.* Celle-ci explique l'absence totale d'autoassociation dans le salicylate de méthyle ([4]); dans l'*o*-nitrophénol et l'aldéhyde salicylique la liaison intramoléculaire ralentirait la vitesse d'échange pour l'amener au voisinage de la valeur critique, ce qui serait cause de l'élargissement de la raie OH (source de valeurs aberrantes de δ).

(*) Séance du 19 juin 1961.

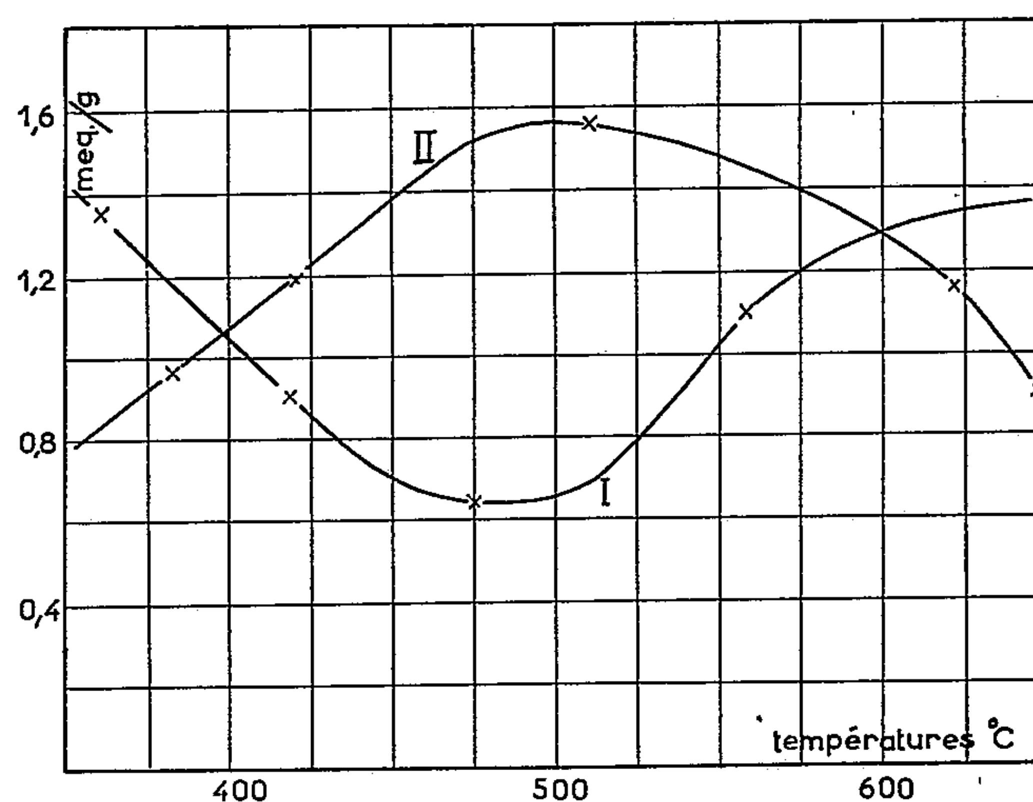
([1]) J. CANTACUZÈNE, M. MARTIN et coll., *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 866.
([2]) J. C. DAVIS, K. S. PITZER et C. N. R. RAO, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1744.
([3]) N. D. GOGGESHALL et E. L. SAIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5414.
([4]) M. MARTIN et F. HERAIL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1994.
([5]) M. MARTIN, *Thèse*, Paris, 1961 (sous presse).
([6]) R. MECKE, *Disc. Faraday Soc.*, 9, 1950, p. 161.
([7]) L. A. K. MUKER JEE et P. F. TAYLOR, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 200.
([8]) M. SAUNDERS et J. B. HYNE, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1319.
([9]) Quelques déplacements correspondant à $c = 0$ dans les alcools ont été empruntés à Davis et coll. ([2]) car l'extrapolation de nos résultats était aléatoire pour $c < 0,05$.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne de la Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du phénomène exothermique décelé sur les gels silice-alumine lors de leur évolution thermique. Essai de généralisation.* Note (*) de Mlle **Denise Barthomeuf**, MM. **Marcel Perrin** et **Yves Trambouze**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans des Notes précédentes (¹), nous avons signalé l'existence d'un phénomène exothermique irréversible qui apparaît vers 550-600°C lorsqu'on chauffe à l'air un gel mixte silice-alumine. Des études ultérieures (²) nous avaient amenés à penser que cette réaction est due à la neutralisation de sites superficiels présentant une acidité de Lewis, par des molécules d'eau formées au sein du solide et migrant vers la surface. Les travaux exposés dans la présente Note confirment et généralisent cette hypothèse.

Nous avons chauffé dans l'air un catalyseur à 13 % d'alumine jusqu'à poids constant, à des températures comprises entre 300 et 700°C. Après chaque traitement, nous avons mesuré les acidités protonique et de Lewis selon des méthodes déjà décrites (³). Le domaine de température exploré ici l'a déjà été par nous et par maints auteurs (⁴) mais les solides étudiés n'avaient été chauffés que pendant des temps déterminés variables et non jusqu'à l'équilibre, et à des températures de traitement choisies assez éloignées les unes des autres. La présence d'un effet thermique vers 550°C décelée par analyse thermique différentielle, nous a incités à reprendre ce travail en resserrant les températures de traitement autour de 500°C. Cela nous a permis de mettre en évidence des phénomènes non encore signalés comme le montre la figure.



Dans celle-ci, nous avons représenté par la courbe I la variation de l'acidité de Lewis et par la courbe II celle de l'acidité protonique en fonction des températures de traitement. L'examen de ces courbes montre que

l'acidité de Lewis décroît assez rapidement dès avant 400° après avoir augmenté depuis la température ordinaire, passe par un minimum à 500° environ et croît à nouveau. La variation de l'acidité protonique est exactement inverse et présente un maximum à 500° également. Or, cette température où l'acidité protonique est maximale et l'acidité de Lewis minimale, est celle qui correspond à la température où a lieu la réaction exothermique. (En réalité, celle-ci est décelée plus haut, mais l'analyse thermique différentielle s'effectuant avec une vitesse de chauffe relativement grande, il est normal que l'effet thermique apparaisse décalé vers les hautes températures.) Il est donc très vraisemblable que la diminution des sites de Lewis soit due à une transformation de ces centres en acides protoniques, transformation qu'il est logique d'imputer à une chimisorption exothermique de molécules d'eau. Ce serait en quelque sorte la réaction inverse de celle qui se produit à plus basse température et que nous avons admis être à l'origine de l'apparition des centres de Lewis ([3]). Nous avions également admis la constance de la somme des deux formes d'acidité et nous pouvons remarquer que cela reste sensiblement vrai même dans le domaine de températures où leur évolution est singulière.

D'autres faits viennent corroborer et préciser cette théorie. Si nous échangeons les protons initialement présents dans le gel mixte par un cation fixe tel que le sodium par exemple, on n'observe plus de réaction exothermique et l'acidité protonique, très faible et correspondant aux protons non échangés, ne présente aucune variation anormale lorsqu'on élève la température. Un gel sodé, traité même à une température voisine de 700° puis réacidifié à la température ordinaire, a une évolution thermique exactement identique à celle d'un solide initialement acide. Cela signifie que les centres de Lewis sont bien formés, comme nous l'avions supposé, par déshydratation à la suite de la combinaison d'un proton et d'un hydroxyle. Lorsque le proton est remplacé par un cation fixe, cette déshydratation particulière ne peut avoir lieu, il n'apparaît pas de centres de Lewis et, partant, on ne peut observer leur neutralisation ultérieure.

Les courbes de déshydratation des gels acides en fonction de la température révèlent une nette diminution de vitesse aux environs de 550°C. On peut admettre que ce ralentissement, généralement brutal, est lié au fait que l'eau qui migre de l'intérieur du solide ne s'échappe pas entièrement, une partie restant fixée sur la surface. Les courbes de perte de poids des gels sodés sont par contre très régulières.

Il est possible de dissoudre par l'acide chlorhydrique N/10 la majeure partie de l'alumine d'un gel silice-alumine lorsque celui-ci n'a pas été chauffé au-delà de 500°. A partir de cette température, nous avons observé, en accord avec Planck ([5]), que la quantité d'alumine extraite diminue brutalement. On pourrait expliquer ce phénomène, ainsi d'ailleurs que la réaction exothermique, par la formation d'un silicoaluminate. A notre avis, cette hypothèse n'est pas satisfaisante car elle ne rend pas compte

des autres faits observés, en particulier des variations des deux types d'acidités et de l'attaque toujours identique par la soude quelle que soit la température de traitement. Nous pensons plutôt que jusque vers 500° nous avons affaire à une alumine « hydroxylique » se transformant selon le mécanisme décrit plus haut en une alumine « acidique » donc plus résistante à l'action des acides. La soude, par contre, réagit aussi bien avec la première forme, qui est amphotère, qu'avec la seconde.

Enfin, nous avons pu constater la présence du pic exothermique sur des gels mixtes dont nous avions extrait tout ou partie de l'alumine initialement présente. La réaction apparaît à des températures variables, décroissantes avec la teneur en alumine, la température minimale étant observée après une attaque acide qui ne laisse dans le solide aucune trace d'alumine, décelable, même par spectrographie. Cette observation vient encore à l'encontre de la formation d'un silicoaluminate et nous a conduits à admettre que le phénomène précédemment décrit pouvait être tout à fait général et s'appliquer, en tout cas, aux gels de silice.

Une prochaine publication décrira les faits appuyant cette généralisation et formulera une nouvelle hypothèse sur le mode d'action des catalyseurs de craquage silice-alumine.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) TRAMBOUZE, PERRIN, WEILL et PRETTRE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 998 et 248, 1959, p. 228.

(2) TRAMBOUZE, PERRIN, WEILL, BARTHOMEUF et PRETTRE, *Actes du IIe Congrès international de Catalyse*, Paris, juillet 1960.

(3) TRAMBOUZE, DE MOURGUES et PERRIN, *J. chim. Phys.*, 51, 1954, p. 723.

(4) *Voir* importante bibliographie de TAMELE in *Catalysis*, 7, 1960, p. 1.

(5) PLANCK, *J. Coll. Sc.*, 1947, p. 413.

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence d'un courant électrique sur la diffusion d'ions dans les couches d'oxyde et conséquences sur la résistance à l'oxydation à haute température des métaux.* Note (*) de MM. Francis Schein, Bernard Le Boucher et Paul Lacombe, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence d'un champ électrique sur les phénomènes d'oxydation à haute température a déjà fait l'objet de plusieurs recherches. Ainsi Uhlig et Brenner [1] ont appliqué une différence de potentiel entre une lame de cuivre et une autre lame placée en regard et séparée de la première par une couche d'air. Des champs allant jusqu'à 15 000 V/cm n'apportèrent aucune modification de la vitesse d'oxydation du cuivre à 150°C. D. Cismaru et G. D. Cismaru [2] ont récemment décrit des expériences analogues relatives à l'oxydation du zinc à 400°. Aucun effet ne put être observé.

Le champ électrique *extérieur* réalisé dans ces expériences a pour effet d'amener une *charge superficielle,* mais l'oxyde étant conducteur, il ne règne aucun champ dans sa masse. Elles prouvent donc seulement que des charges superficielles localisées à l'interface oxyde/air n'affectent en rien le processus d'oxydation. Il était donc intéressant d'examiner l'effet possible d'un champ électrique *régnant dans l'oxyde.* Comme il s'agit d'un conducteur, ce champ ne peut être réalisé que par *passage d'un courant électrique* et ce courant amènera nécessairement une *électrolyse du film d'oxyde.*

Or, suivant Wagner [3], le phénomène d'oxydation sèche conduisant à une loi parabolique d'oxydation peut être traité comme un processus d'électrolyse réalisé sous l'action d'une tension trouvant son origine dans la transformation de l'énergie chimique d'oxydation en énergie électrique. Le courant correspondant provoque la dissolution anodique du métal et la dissolution cathodique de l'oxygène, d'ou l'oxydation observée. En poursuivant cette analogie, on est donc conduit à admettre qu'un *courant électrique artificiel,* suivant son intensité et son *sens,* doit pouvoir *accélérer ou retarder* l'oxydation d'un métal selon que celui-ci forme l'anode ou la cathode de la cellule d'électrolyse constituée par le film d'oxyde.

Pour vérifier cette hypothèse dans des conditions simples, nous avons choisi le cas du fer oxydé à 880°C. Les expériences ont été réalisées de la manière suivante : un cylindre de fer Armco de diamètre 4 mm et de longueur 20 mm est oxydé 1 h dans l'oxygène sous pression atmosphérique de manière à former à sa surface une couche de 0,5 mm environ d'oxyde qui dans ces conditions est composée principalement de FeO [4]. L'échantillon est refroidi puis on dispose à sa surface une spirale de fil de platine de 1/10e de millimètre de diamètre, dont le pas est d'environ 1 mm. En reliant d'une part la spirale, d'autre part le cylindre à une source de courant continu, on fait passer à *travers l'oxyde* un courant électrique. Dans ces

expériences le fil de platine est enroulé sur toute la longueur de l'échantillon puis il est coupé au niveau *ab* (*fig.* 1 *a*) de telle manière que le courant ne puisse circuler qu'à travers l'oxyde des régions A. Ainsi préparés les échantillons sont à nouveau portés à 900° dans l'oxygène. Des essais préalables avaient montré que pour réaliser une distribution uniforme du courant avec des spires distantes de 1 mm, il est nécessaire de former auparavant une couche d'oxyde de 0,5 mm d'épaisseur minimale.

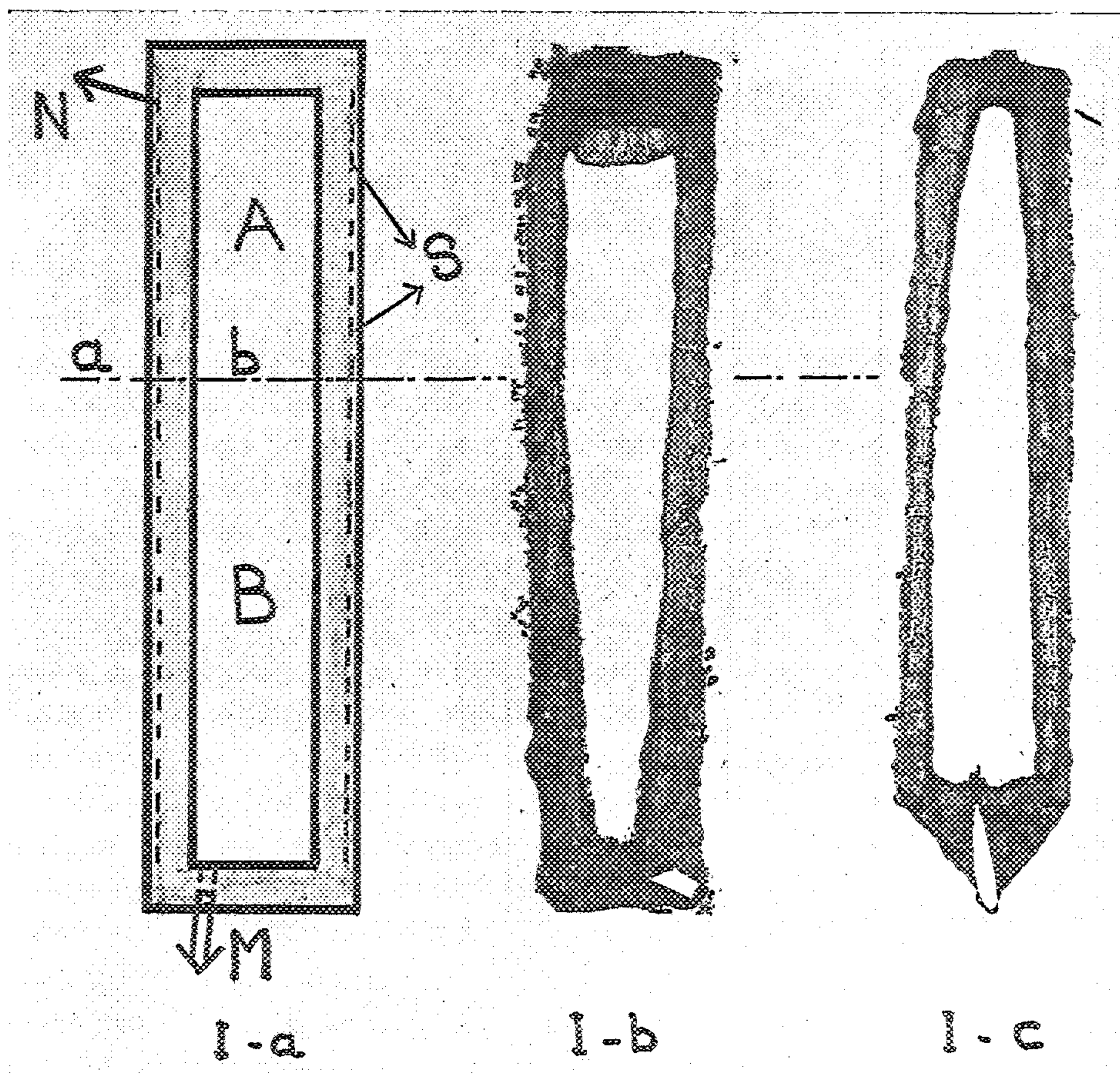


Fig. 1 *a*. — Schéma du dispositif expérimental : S, spirale de platine amenant le courant à travers l'oxyde dans la région A; M, conducteur relié à la source de courant; N, second conducteur.

Fig. 1 *b*. — Action protectrice d'un courant de 1,5 A/cm² sur l'oxydation du fer à 880°. Durée : 4 jours; zone protégée : A (G × 4).

Fig. 1 *c*. — Un courant de sens contraire accroît la vitesse d'oxydation à 880° dans la région A. Durée : 2,5 jours (G × 4).

La figure 1 *b* montre le résultat obtenu après chauffage de 4 jours sous un courant de 1,5 A/cm² circulant de *a* vers *b* dans la région A. Celle-ci est manifestement moins oxydée que la région B qui n'est soumise à aucun

courant. *En rendant le métal cathodique, on ralentit donc son oxydation.* Dans un autre échantillon on a inversé le sens du courant dans la même région A (1,5 A/cm² pendant 2 jours et demi) : celle-ci est maintenant plus oxydée que la région B (*fig.* 1 *c*). *Un courant anodique accroît donc la vitesse d'oxydation.*

Le même phénomène s'observe avec d'autres métaux ou alliages tels que les aciers inoxydables ou les laitons. En particulier, un courant cathodique de 50 mA/cm² arrête complètement l'oxydation du tungstène à 1000° dans l'oxygène. L'effet de protection dû au courant électrique appliqué au cours de l'oxydation apparaît clairement sur cet échantillon dont seules les régions extrêmes ont été protégées (*fig.* 2).

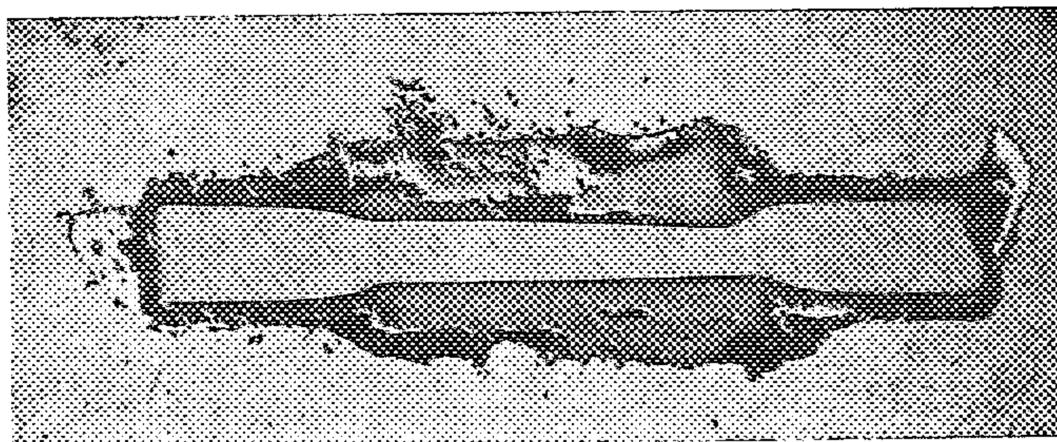


Fig. 2. — Barreau de tungstène placé dans l'oxygène à 1 000° pendant 3 jours et soumis à l'action d'un courant électrique de 50 mA/cm². 3 h avant de retirer l'échantillon, le courant a été coupé dans la partie centrale, provoquant une plus forte oxydation de cette région (G × 3,5).

Ainsi le passage d'un courant électrique d'électrolyse dans les couches d'oxyde permet non seulement d'agir sur la vitesse d'oxydation mais offre encore un nouveau moyen d'étude de la corrosion sèche. Nous nous proposons avec l'aide des traceurs radioactifs d'étudier le comportement électrochimique du métal, la diffusion des ions métalliques dans l'oxyde, ainsi que les variations de composition de l'oxyde qui doivent accompagner le phénomène d'électrolyse dans l'état solide.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(¹) H. H. UHLIG et A. E. BRENNER, *Acta Metallurgica*, 3, 1955, p. 108.
(²) D. CISMARU et G. D. CISMARU, 1st *International Congress on Metallique Corrosion*, Londres, avril 1961, p. 194.
(³) C. WAGNER, *Z. Phys. Chem.*, 21 B, 1933, p. 25; T. P. HOAR et C. E. PRICE, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 1938, p. 867.
(⁴) J. BÉNARD et O. COQUELLE, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 796.

(*Laboratoire de Corrosion de l'Institut français du Pétrole et Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Étude des phénomènes de précipitation dans les alliages binaires* Co-Mo *et* Co-W. Note de MM. **Hervé Bibring** et **René Graf**, présentée par M. Maurice Roy.

Poursuivant l'étude systématique des alliages à base de cobalt susceptibles de durcissement structural, nous avons entrepris l'examen des systèmes Co-Mo et Co-W.

Évolution de la dureté. — A l'état trempé, la solution solide sursaturée de ces alliages comporte, en plus de la forme hexagonale β stable à froid, une forte proportion de phase cubique à faces centrées α, retenue hors d'équilibre à l'ambiante, comme le montre par exemple le diagramme DS (*fig.* 1 *a*) dans le cas d'un alliage Co + 8 % Mo. La micrographie correspondante (*fig.* 2 *a*) permet de distinguer les zones β à côté des régions α non transformées au refroidissement et montrant les macles cubiques caractéristiques. Les empreintes de microdureté (microduromètre Reichert, diamant Vickers sous une charge de 51 g) donnent dans les deux solutions solides des valeurs du même ordre, voisines de 300 kg/mm².

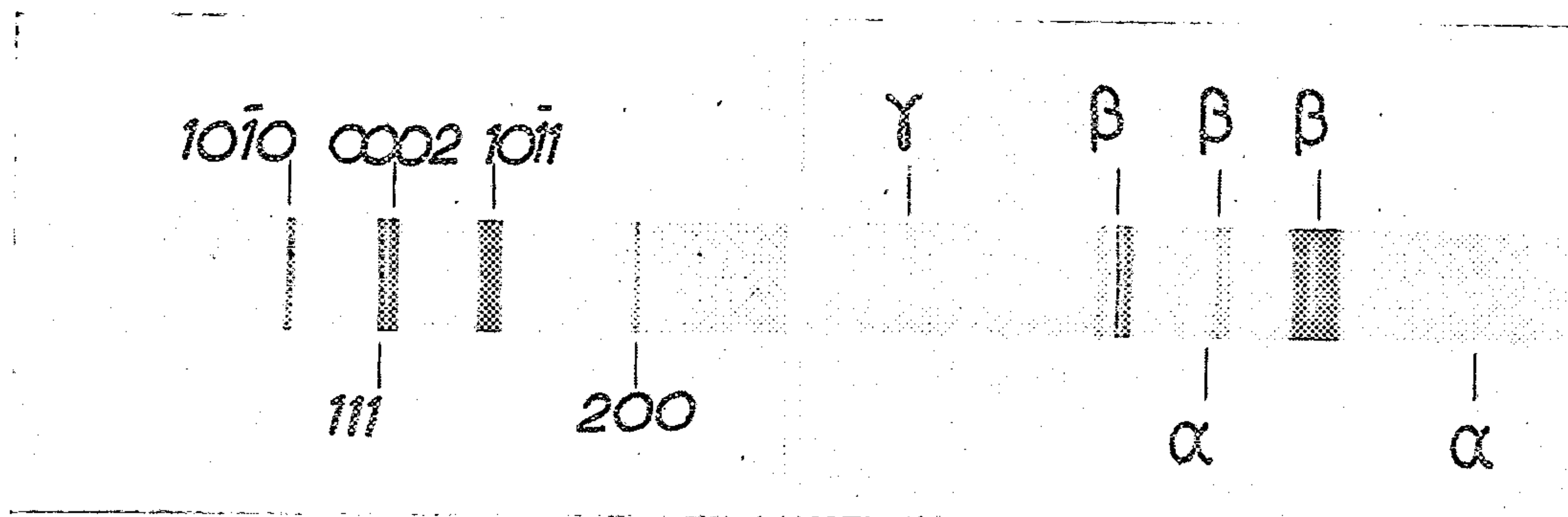


Fig. 1 *a*. — Co-Mo à 8 % Mo, homogénéisé à 1300°C et trempé eau.
Fig. 1 *b*. — Co-Mo à 10 % Mo, après revenu de 12 h à 700°C.
Diagrammes DS, rayonnement Cr Kα.

Au cours d'un revenu en dessous de la limite de solubilité, la solution solide sursaturée hexagonale accuse une évolution rapide de sa dureté, tandis que la phase cubique reste sans changement (*fig.* 2 *b*). Dans l'exemple illustré ici — alliage Co + 10 % Mo trempé et revenu 12 h à 700°C — le stade de vieillissement correspond déjà à l'apparition sur les limites des grains d'une précipitation discontinue de la phase d'équilibre γ; la dureté de la phase β atteint 700 kg/mm².

Cette évolution de la solution solide β est un fait général dans les deux systèmes Co-Mo et Co-W. Si, au lieu d'effectuer le revenu par vieillissement à chaud d'un alliage préalablement trempé jusqu'à l'ambiante,

on procède au maintien à la même température par une trempe étagée, donc en l'absence de phase β, on obtient une précipitation de γ à partir de la phase cubique et la fraction de α non décomposée se transforme au cours du refroidissement ultérieur en β non durci.

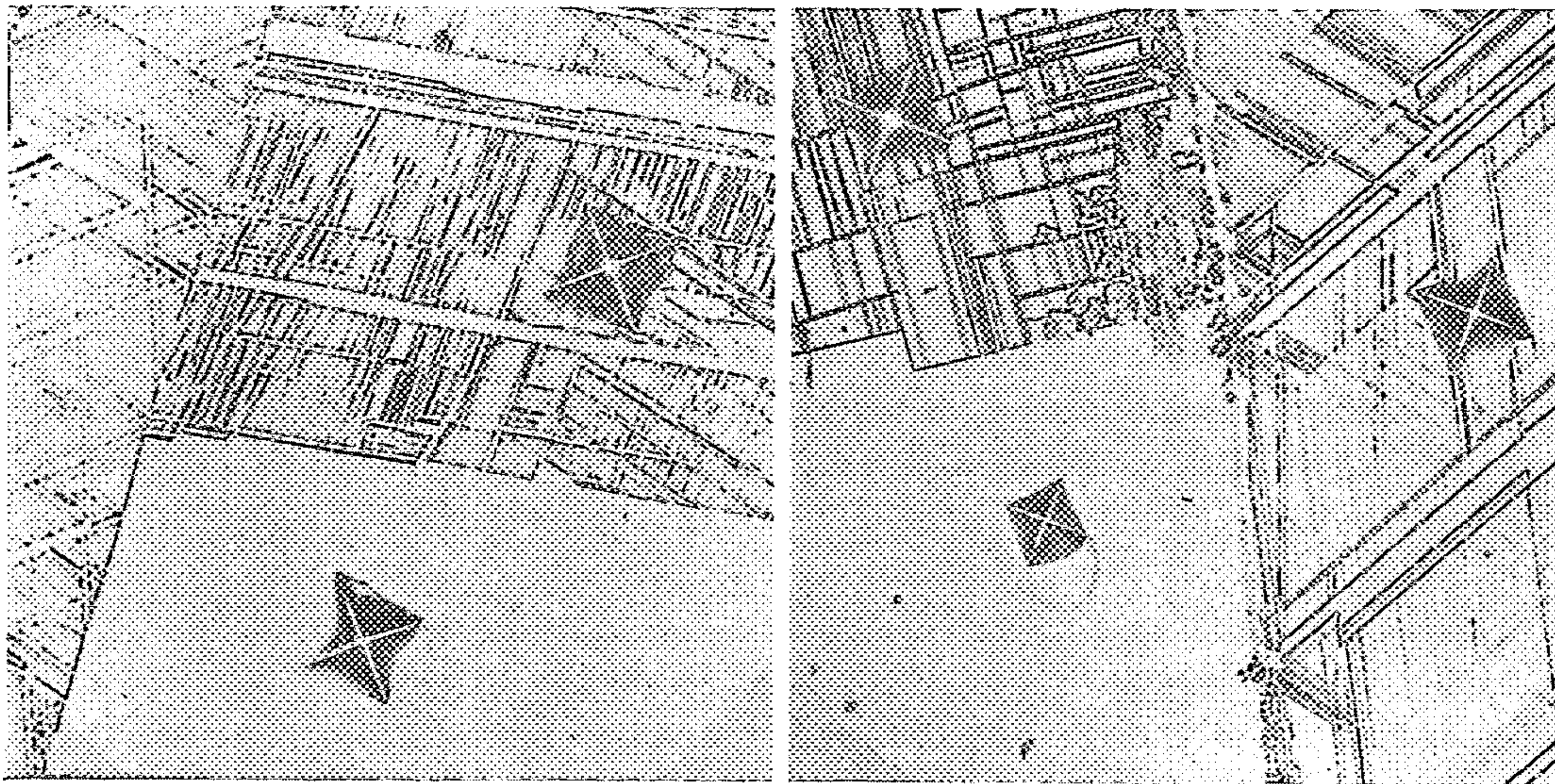


Fig. 2 *a*. — Co-Mo à 8 % Mo, homogénéisé à 1300°C et trempé eau. Fig. 2 *b*. — Co-Mo à 10 % Mo, après revenu de 12 h à 700°C. Polissage électrolytique, attaque Fry (G × 700).

Discussion. — Le durcissement sélectif de la phase hexagonale β offre un intérêt particulier, car jusqu'ici on n'a encore trouvé aucun exemple de diffusion anormale des rayons X sous forme de raies satellites au voisinage des réflexions de la matrice dans le cas où cette matrice est hexagonale.

Le cobalt pur possède la maille hexagonale compacte β avec les paramètres :

$$a_\beta = 2{,}507\ \text{Å}, \qquad c_\beta = 4{,}070\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}623.$$

La phase d'équilibre γ est un composé intermétallique du type A_3B, de même symétrie que la structure hexagonale compacte (groupe spatial D_{6h}^4). Nos mesures (à ± 0,003 Å près) donnent les paramètres suivants pour Co_3Mo :

$$a_\gamma = 5{,}130\ \text{Å}, \qquad c_\gamma = 4{,}128\ \text{Å}, \qquad \frac{a}{c} = 0{,}804.$$

On remarque la grande parenté des deux mailles : a_γ est proche du double de a_β, les paramètres *c* sont très voisins ; l'écart diminue encore lorsque la solution solide β est sursaturée en atomes de molybdène ou de tungstène et la différence entre les deux paramètres *c* est inférieure à 1 % dans le cas de l'alliage à 8 % Mo. Ces phases étant voisines, on conçoit

que le passage $\beta \rightarrow \gamma$ devient facile par une réorganisation des seuls plans compacts, sans aucune modification dans la direction de l'axe sénaire. On peut donc imaginer des stades intermédiaires de faible variation d'énergie libre à chaque étape : zones de préprécipitation, précipitation transitoire, phase d'équilibre, par analogie avec d'autres exemples connus (1), (2).

Évolution de la structure. — Les diagrammes de diffraction X semblent confirmer notre manière de voir dans certains cas. Par exemple pour l'alliage à 10 % Mo trempé et revenu 12 h à 700°C, le diagramme DS montre effectivement des raies satellites autour des réflexions hexagonales $10\bar{1}0$, 0002 et $10\bar{1}1$ (*fig.* 1 *b*). Le vieillissement est ici relativement avancé et l'on aperçoit même les premières raies de la phase γ; seule la raie cubique (200) reste inchangée.

Il faut noter que, dans ces alliages, l'apparition des satellites est fugitive et semble limitée à certaines compositions, alors que l'évolution de la microdureté de la phase β a pu être vérifiée dans un très large intervalle de composition, de température et de durée. Dans certaines conditions de revenu on constate, en outre, l'existence d'une phase hexagonale supplémentaire dont les raies sont voisines des raies de la phase γ mais correspondent à des distances réticulaires légèrement plus grandes. Sa structure serait proche de celle de Co β mais avec un rapport c/a de 1,67. Cette phase représente probablement une forme transitoire et il n'est pas exclu qu'on se trouve ici dans le cas d'une « démixtion », c'est-à-dire d'une lacune de miscibilité à l'état solide. Il est certain que les diagrammes d'équilibre publiés à ce jour sont incomplets et sans doute erronés et d'ailleurs nos résultats d'analyse dilatométrique différentielle ont confirmé la nécessité de préciser les lignes de transformation à l'état solide.

(1) H. Bibring et J. Manenc, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1508.
(2) R. Graf et B. Genty, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2517.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude cinétique de la polymérisation de l'isoprène dans l'hexane par le sodium et le potassium.* Note (*) de M. **Jean Minoux**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation de l'isoprène dans l'hexane, par du sodium ou du potassium en fine suspension, permet d'obtenir après filtration, des solutions de macroorganoalcalins susceptibles d'initier la polymérisation de nouvelles quantités d'isoprène. Les vitesses de polymérisation sont étudiées en fonction de la température et de la concentration en macroorganoalcalins, dont l'association est mise en évidence. Les résultats trouvés sont comparés aux résultats obtenus précédemment avec le lithium (1).

Nous avons déterminé les énergies d'activation ΔQ_p de la réaction de propagation contribuant à la polymérisation de l'isoprène par le sodium et le potassium en solvant non polaire. La méthode exposée ci-dessous a l'avantage d'éliminer les réactions d'initiation.

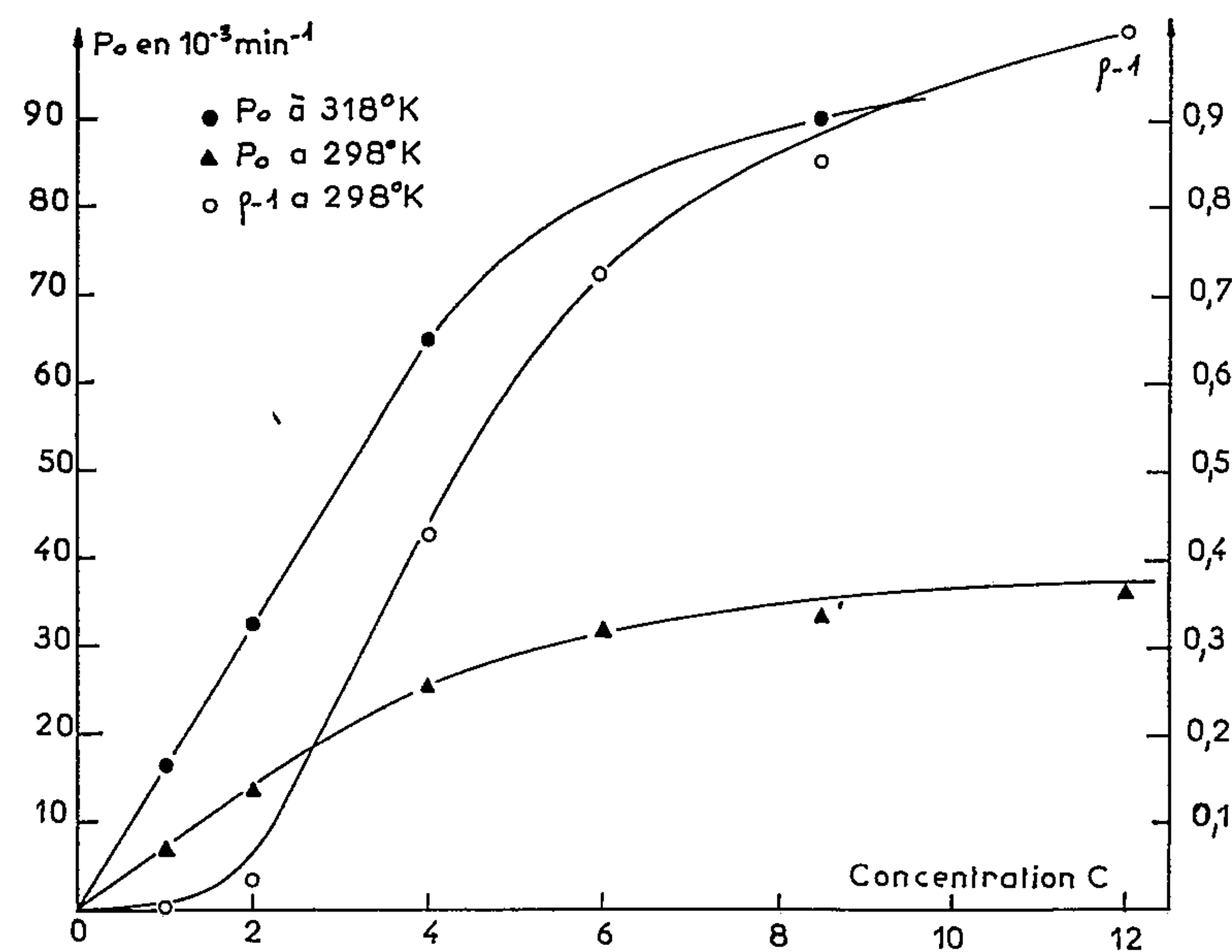
Toutes les opérations décrites sont effectuées en atmosphère d'argon purifié. Le métal alcalin est fondu et très finement dispersé dans du décane, au moyen d'une turbine tournant à 10 000 t/mn. Cette suspension métallique est introduite dans un autoclave, déjà décrit (1), puis le décane est remplacé, après décantation, par une solution de 0,5 mole/l d'isoprène dans l'hexane, solvant qui ne subit pas de métallation. Lorsque la polymérisation de l'isoprène, suivie par dilatométrie, est terminée, la solution est décantée et transvasée dans un appareillage spécialement conçu, où elle est à nouveau décantée, puis filtrée sur verre fritté, de porosité G_4.

Les solutions obtenues présentent une coloration brun rouge foncé qu'elles perdent à l'air ou par action de tout agent portant un H actif. D'autre part, elles peuvent initier la polymérisation de nouvelles quantités d'isoprène à des vitesses que ne permettraient pas d'atteindre les quantités extrêmement faibles de métal qui auraient éventuellement traversé le filtre. Il s'agit donc de solutions d'organoalcalins. Leur caractère macromoléculaire et en même temps l'association de leurs molécules ressort de l'observation suivante : dans certaines conditions, ces solutions de macroorganoalcalins peuvent se présenter sous forme d'un gel qui se liquéfie instantanément par hydrolyse ou à la longue par suite d'une éventuelle et lente désactivation des chaînes.

Les solutions obtenues après filtration sont ensuite diluées à une concentration C en macroorganoalcalins suffisamment faible pour éviter l'association et aussi pour obtenir des polymérisations lentes de vitesse mesurable avec précision. L'isoprène est alors ajouté à raison de 0,5 mole/l. Les rendements δ de ces nouvelles polymérisations sont étudiés en fonction du temps t suivant une technique gravimétrique, déjà décrite (1). Pour chacune des séries d'expériences effectuées avec chacun des métaux alcalins, l'énergie d'activation ΔQ_p se déduit des valeurs $P_0 = d\delta/dt$ à

l'instant initial, pour les différentes températures T, en appliquant la formule classique $\log P_0 = \log e\, \Delta Q_p/2T + \text{Cte}$. A partir des résultats indiqués par le tableau nous avons ainsi trouvé $\Delta Q_p = 8{,}5$ kcal dans le cas du sodium et 8 kcal dans celui du potassium. Les masses moléculaires M_w des polyisoprènes obtenus à la fin de ces polymérisations ont été déterminées par diffusion de lumière dans le cyclohexane pour permettre de contrôler que la concentration en centres actifs a bien la même valeur pour chacune des polymérisations d'une même série.

Température de polymérisation (°K)	303	313	333	343
Initiateur organosodique P_0 ($10^{-3} \times mn^{-1}$)	2,9	4,6	10,9	14
Initiateur organosodique M_w	630 000	580 000	575 000	590 000
Initiateur organopotassique P_0 ($10^{-3} \times mn^{-1}$)	7,5	9,8	24,5	35
Initiateur organopotassique M_w	280 000	310 000	310 000	290 000



En outre, dans le cas du potassium nous avons tenté de mettre en évidence l'association de ces macroorganoalcalins et son influence sur la vitesse de polymérisation de la façon suivante : A partir d'une solution de macroorganopotassiques obtenue par filtration, des solutions dont la concentration C en organométallique varie comme 1, 2, 4, 6, 8 et 12 sont préparées soit par évaporation sous vide, soit par dilution. Le rapport ρ de leurs viscosités spécifiques à 25°C avant et après réaction avec la quantité juste nécessaire d'isopropanol pour les décolorer, est déterminé à l'abri de l'air au moyen d'un viscosimètre capillaire spécialement conçu. Par un procédé analogue M. Morton [2] avait mis en évidence l'association des organolithiens au cours de la polymérisation de l'isoprène par le butyllithium en solvant non polaire. D'autre part, ces solutions sont utilisées pour étudier les vitesses de polymérisation soit à 25°C soit à 45°C de l'iso-

prène, ajouté à raison de 0,5 mole/l. Les valeurs de $\rho - 1$ et de P_0 obtenues en fonction de C figurent sur le graphique. Il apparaît que l'association caractérisée par $\rho - 1$ croît avec C, tandis que P_0, d'abord proportionnel à C, tend à devenir constant.

Conclusion. — Il semble bien que la polymérisation de l'isoprène en solvant non polaire par les métaux alcalins se fasse suivant un mécanisme particulier lorsqu'il s'agit du lithium. Dans ce cas, en effet, non seulement la microstructure du polyisoprène obtenu est fondamentalement différente du type de microstructure obtenue avec les autres alcalins ([3]), mais encore l'énergie d'activation de la réaction de propagation est de 15,6 kcal alors qu'elle est respectivement de 8,5 et 8 kcal dans les cas du sodium et du potassium. D'autre part, dans la polymérisation de l'isoprène en solvant non polaire par différents organoalcalins, le nombre de centres actifs semble limité par l'association réversible de ces organoalcalins; ce phénomène n'est donc pas particulier aux organolithiens comme nous avions été tentés de le croire. Il y a même lieu de penser que tout centre actif polaire, non entièrement neutralisé par une solvatation éventuelle, peut donner lieu à un phénomène de ce type et ceci rejoindrait une étude cinétique récente de la polymérisation anionique du styrène dans le tétrahydrofurane ([4]).

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) J. Minoux, B. François et Ch. Sadron, *Makromolekulare Chemie*, 44-46, 1961, p. 519.

(2) M. Morton, *Gordon Conference on Polymers*, juillet 1960.

(3) A. V. Tobolsky et C. E. Rogers, *J. Pol. Sc.*, 40, 1959, p. 73.

(4) C. Geacintov, J. Smid et M. Szwarc, *J. Amer. chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1253.

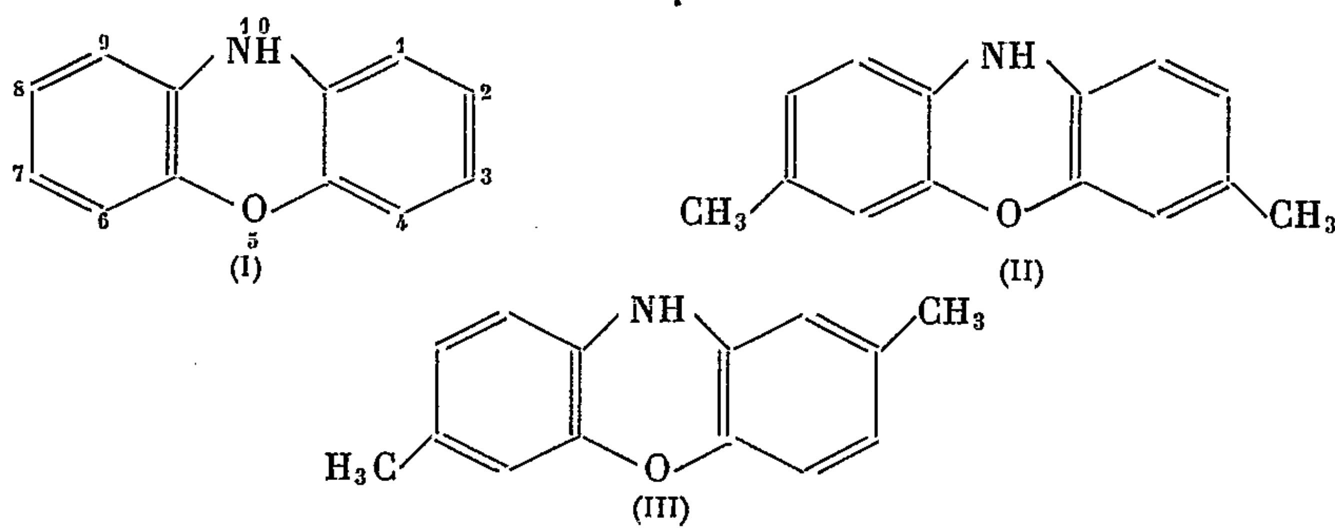
(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la diméthyl-2.8 phénoxazine.* Note de MM. **René Hazard**, **Jean Cheymol**, **Pierre Chabrier**, **Alès Sekera** et **Jacques De Antoni**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent la diméthyl-2.8 phénoxazine dont ils fixent la constitution. Ils préparent le dérivé 2.8-dicarboxylique par oxydation permanganique de la diméthyl-2.8 phénoxazine N-acétylée en présence de pyridine et de gaz carbonique.

Kerhmann [1] obtient la phénoxazine (I) par chauffage vers 200°C, sans milieu intermédiaire, d'*o*-aminophénol et de pyrocatéchol en quantités équimoléculaires. Gilman [2] prépare ce même composé (I) en portant vers 200°C un mélange équimoléculaire d'*o*-aminophénol et de son chlorhydrate. Dans les deux cas les rendements de la réaction ne dépassent pas 20 %.

Kerhmann [1] a également obtenu un mélange de diméthyl-3.7 phénoxazine (II) et de diméthyl-2.7 phénoxazine (III), sans donner de proportions, en chauffant vers 200° des parties équimoléculaires de méthyl-5 amino-2 phénol et de méthyl-3 pyrocatéchol. Il a pu isoler et identifier chaque espèce.



(I) (II) (III)

Dans une Note récente, l'un de nous [3] a proposé un processus de formation de la phénoxazine à partir de l'*o*-aminophénol en présence d'un donneur de protons et une représentation de sa mésomérie impliquant, dans le cas d'une phénoxazine possédant un substituant alcoylé, une réactivité accrue de ce substituant.

Nous avons appliqué le principe de la méthode de H. Gilman en utilisant comme matière première le méthyl-4 amino-2 phénol. Dans cette Note nous décrivons : la préparation de la diméthyl-2.8 phénoxazine et indiquons une méthode d'oxydation des groupements « méthyl » transformant ces derniers en fonctions carboxyliques avec de bons rendements.

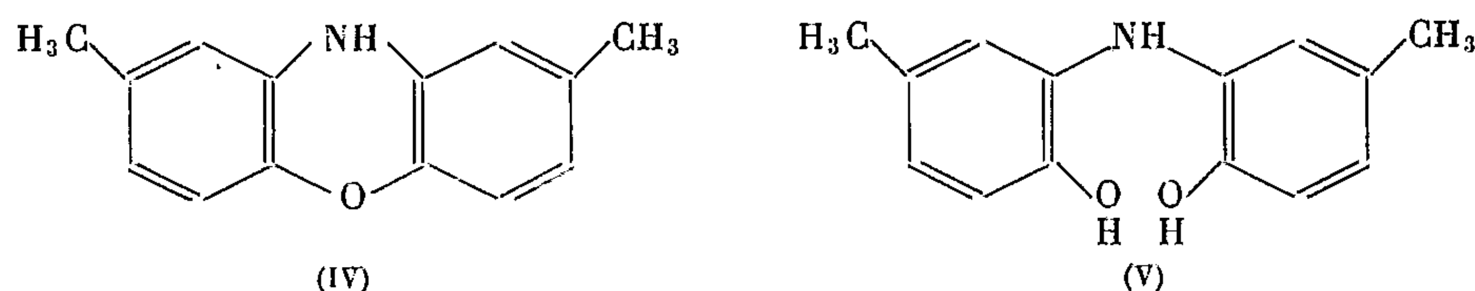
Préparation de la diméthyl-2.8 phénoxazine. — Si l'on chauffe pendant 1 h vers 245°C sans milieu intermédiaire des parties équimoléculaires de méthyl-4 amino-2 phénol et de son chlorhydrate, on obtient un magma noir qui, traité à chaud par le méthanol, laisse un résidu qu'on purifie par recristallisation dans l'acétate d'éthyle (Rdt 48 %).

Ce composé fond à 228-229°. Les résultats de son analyse élémentaire

joints à la détermination de son poids moléculaire par cryoscopie, montrent qu'il s'agit d'une diméthylphénoxazine.

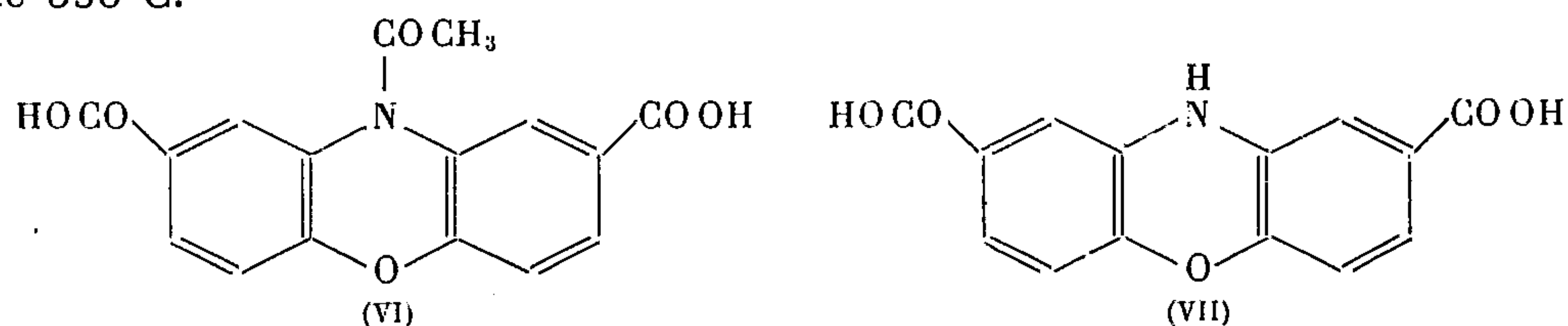
A partir de la matière première utilisée, deux diméthylphénoxazines isomères de position sont concevables selon le sens de la cyclisation, à savoir : la diméthyl-2.7 phénoxazine (III) et la diméthyl-2.8 phénoxazine (IV); or la diméthyl-2.7 phénoxazine, décrite par Kehrmann, fond à 179°C, c'est-à-dire près de 50°C au-dessous du point de fusion du produit obtenu.

D'autre part, il a été possible d'isoler le corps intermédiaire résultant de la condensation de deux molécules de méthyl-4 amino-2 phénol. L'analyse élémentaire de ce composé et la courbe de neutralisation de son chlorhydrate montre qu'il s'agit de la dihydroxy-2.2′ diméthyl-5.5′ diphénylamine (V) et sa cyclisation conduit à la diméthyl-2.8 phénoxazine dont le point de fusion est de 228-229°C.



Oxydation permanganique de la diméthyl-2.8 phénoxazine. — Si l'on dissout la diméthyl-2.8 phénoxazine préalablement acétylée dans un mélange à parties égales d'eau et de pyridine porté à 75°C et qu'on ajoute par petites portions du permanganate de potassium (3,5 fois la quantité théorique) en faisant passer dans le milieu, durant tout le temps de la préparation, un courant de gaz carbonique de façon à maintenir le pH au voisinage de 7, on transforme les groupements « méthyl » en groupements « carboxylique ».

La dicarboxy-2.8 acétyl-10 phénoxazine (VI) formée est précipitée par l'acide chlorhydrique et purifiée par recristallisation dans le diméthylformamide. Le rendement est de 75 % et le point de fusion de 326°C. La dicarboxy-2.8 phénoxazine (VII) s'obtient aisément par désacétylation de (VII) en milieu alcalin par exemple. Elle se sublime aux environs de 350°C.



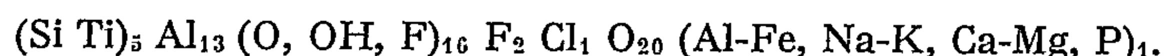
Dans une prochaine publication, nous décrirons d'autres phénoxazines-2.8 disubstituées et quelques-unes de leurs propriétés.

(1) KEHRMANN, *Ann. Chem.*, 322, 1902, p. 9.
(2) H. GILMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3485.
(3) J. DE ANTONI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3274.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

MINÉRALOGIE. — *Un nouveau gisement de zunyite : Béni-Embarek (Petite Kabylie). Étude minéralogique et cristallographique.* Note (*) de M. **Guy Turco**, transmise par M. Louis Royer.

Description de la zunyite de Béni-Embarek. Les cristaux tétraédriques sont localisés dans une rhyolite altérée. L'indice de réfraction est $1{,}594_3$; la densité vraie est $2{,}87_3$; le paramètre de la maille élémentaire est $a = 13{,}91$ Å. La formule suivante est établie :



$$(\mathrm{Si\ Ti})_5\ \mathrm{Al}_{13}\ (\mathrm{O,\ OH,\ F})_{16}\ \mathrm{F}_2\ \mathrm{Cl}_1\ \mathrm{O}_{20}\ (\mathrm{Al\text{-}Fe,\ Na\text{-}K,\ Ca\text{-}Mg,\ P})_1.$$

1. Dans un fragment de roche altérée recueilli par M. Lambert (1) aux environs de Béni-Embarek (route de Bougie à Oued-Amizour; coordonnées : 703.550-900; 379-400; feuilles nos 26 et 47, Algérie, département de Constantine), on remarque un minéral rose pâle parfaitement cristallisé en tétraèdres individualisés et répartis dans toute la masse constituant gangue.

J'ai entrepris l'identification de ce minéral; des essais préliminaires m'ayant indiqué qu'il s'agissait probablement d'une espèce minérale rare décrite sous le nom de zunyite (2), j'ai commencé une étude approfondie de ce minéral non mentionné jusqu'alors dans la minéralogie de l'Algérie.

Pour cette étude, j'ai disposé d'une part, d'échantillons que j'ai rapportés d'une mission effectuée sur les lieux du gisement et, d'autre part, d'échantillons provenant des gisements suivants précédemment décrits (3) :

— Zuni Mine, près Silverton, San Juan Colorado (B. Gossner) (4);

— Tintic District, Utah (Lovering TS, Bronson Stringham) (5);

— Postmasburg, Afrique du Sud (Nel LT; Vermaas; Spencer LJ) (6).

La zunyite a de plus été rencontrée à Uaxactum, Guatémala (C. Palache) (7) et à Red Mountain Colorado pour le continent américain; dans le Kazakhtan : Karabas (Astashenko), Djaman-Arganaty (Kournetzov), Koshan (Markov) (8) pour l'U. R. S. S.

2. *Conditions de gisement.* — A Béni-Embarek, la zunyite constitue des traînées dans une rhyolite fortement altérée composée essentiellement de kaolinite et de montmorillonite (bentonite). J'ai observé, en outre, des paillettes de mica biotite, des esquilles de diaspore. Les rayons X ont, en plus, révélé la présence de pyrophyllite. Les cristaux de zunyite sont emballés dans cette gangue blanche. L'impossibilité d'attaque chimique sélective m'a obligé à dégager mécaniquement les cristaux un à un.

3. *Caractères morphologiques et physiques.* — Les cristaux isolés se présentent sous forme de tétraèdres cubiques de 1 à 4 mm d'arête, le plus souvent bien développés. J'ai remarqué sur le tétraèdre $+ (1/2)\, a^1$ la présence du tétraèdre inverse $- (1/2)\, a^1$ et celle du cube p.

Les angles des faces du tétraèdre $+ (1/2)\, a^1$ mesurés au goniomètre optique sont en moyenne de $109^\circ 00'$ (valeur théorique : $109^\circ 28'$).

Le clivage suivant (111) est parfait et facile. L'éclat des cristaux est adamantin sur $+ (1/2)\, a^1$ et mat sur $- (1/2)\, a^1$ et p.

La couleur des cristaux est rose pâle pour les échantillons transparents, rose laiteux pour les échantillons translucides nettement plus nombreux. Certains cristaux présentent une coloration globale plus rouge qui semble due à une inclusion d'hématite brune disposée au centre du tétraèdre; pour le reste rien ne distingue leurs caractères de ceux des autres cristaux.

Les cristaux groupés sont soit disposés au hasard ou en rosace sans loi caractéristique, soit maclés (1 % environ). Il s'agit alors de la macle par mériédrie réticulaire, type cuivre gris : l'axe binaire de macle étant l'axe ternaire du cristal, la rotation est de 60° et le plan de macle a^2. Cette macle est analogue à l'une de celles signalées par Spencer pour la zunyite de Postmasburg; il s'agit dans les deux cas d'une interpénétration, mais contrairement aux macles de Postmasburg, il est possible de trouver à Béni-Embarek des individus maclés de même développement.

La densité mesurée par la méthode du Picnomètre est de $2{,}84_7$ à 17°C. Cette valeur expérimentale constitue la « densité brute »; anormalement basse, elle doit être corrigée afin de tenir compte de la présence du quartz inclus révélé par l'analyse. La « densité vraie » est alors de $2{,}87_3$. Les détails à ce sujet seront donnés ailleurs.

L'indice de réfraction déterminé par la méthode de Becke est de $1{,}594_3$ pour la raie D du sodium à 24°C.

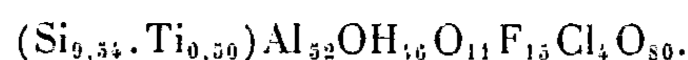
La dureté est approximativement égale à celle du quartz, soit 7 dans l'échelle de Mohs.

Optiquement, les cristaux transparents sont isotropes sans biréfringence accidentelle; les faces $+ (1/2)\, a^1$ sont très réfléchissantes. En lames minces, pas d'anomalie importante, sauf une irisation très faible sans doute produite par le quartz uniformément réparti en micro-cristaux.

4. *Analyse chimique et formule.* — Les résultats de l'analyse chimique ne permettent pas un rapprochement avec ceux des analyses de zunyite provenant d'autres gisements. En effet, il ressort de cette analyse une différence fondamentale dans le rapport SiO_2/Al_2O_3, inexplicable même en tenant compte de substitutions importantes Si-Al dans la structure.

J'ai donc pris comme hypothèse de travail l'existence d'un excès de SiO_2; cette hypothèse a été confirmée comme je l'exposerai ailleurs; la proportion de silice libre non engagée est de 12 %.

Après avoir recalculé les résultats de l'analyse chimique, j'ai obtenu un bon accord pour la plupart des éléments dosés, sauf pour $\pm H_2O$; la formule chimique de la zunyite de Béni-Embarek déduite de ce travail peut s'écrire en prenant pour base une quantité d'oxygène correspondant à O_{80} :



$$(Si_{9,54}.Ti_{0,50})Al_{52}OH_{16}O_{11}F_{15}Cl_4O_{80}.$$

L'examen de cette formule appelle deux remarques :

a. La faiblesse de la proportion en OH^- est exactement compensée par l'excès d'ions O^{2-} et par les ions F^-. (Les dimensions de ces ions rendant possibles leurs remplacements mutuels dans la structure.)

b. La neutralité électrique de cet édifice n'est pas réalisée, ce qui ne saurait être.

Aussi pour tenir compte de ces deux faits, j'ai été amené après discussions à adopter la formule suivante présentée sous forme comparable aux formules précédemment exprimées pour les échantillons des autres gisements (la maille élémentaire contenant 4 mol) :



$$(Si, Ti)_5Al_{13}(O, OH, F)_{16}F_2Cl_1O_{20}(Al\text{-}Fe, Na-K, Ca-Mg, P)_1.$$

5. *Étude radiocristallographique.* — Le radiogramme de Laue est analogue à celui de la zunyite de Zuni Mine (Pauling) (9). Un cliché de Debye-Scherrer montre une correspondance totale quant à la position et à l'intensité des anneaux de diffraction. Seule est notable la présence de quartz [plan (101) auquel correspond une distance réticulaire $d = 3{,}345$ Å].

L'étude effectuée sur un monocristal a permis de vérifier le groupe spatial T_d^2-$F\bar{4}3m$.

Le paramètre de la maille calculé en conclusion de cette étude prend la valeur $a = 13{,}91$ Å ; ce nombre montre une légère expansion de la maille élémentaire qui peut être attribuée à la présence des cations supplémentaires incorporés au réseau.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) Géologue des services scientifiques de l'E. G. A.

(2) *Dana's textbook of Mineralogy*, 4e éd., 1932, p. 591.

(3) MM. L. T. Nel, T. S. Lovering et Barclay Ray m'ont fait parvenir ce matériel de référence.

(4) B. Gossner, *N. Jb. Min. Beil.*, Bd. 55 A, 1927, p. 319.

(5) T. S. Lovering et Bronson Stringham, *Amer. Min.*, 30, 1945, p. 76.

(6) L. T. Nel, *Min. Mag.*, 23, 1931, p. 207; F. H. S. Vermaas, *Amer. Min.*, 37, 1952, p. 960; L. J. Spencer, *Min. Mag.*, 23, 1921, p. 217.

(7) C. Palache, *Amer. Min.*, 17, 1932, p. 304.

(8) R. I. Astashenko et V. A. Moleva, *C. R. (Doklady), Acad. Sc. U. R. S. S.*, 22, 1939, p. 327.

(9) L. Pauling, *Z. Krys. Min.*, 84, 1933, p. 442.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences d'Alger.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de quelques composés de terres rares isotypes du pyrochlore.* Note (*) de Mme **Marie-Claire Montmory** et M. **Félix Bertaut**, transmise par M. Louis Néel.

Synthèse et étude cristallographique de composés du type $2MO_2.T_2O_3$ et $ABO_4.T_2O_3$ isotypes du pyrochlore. *T* est un ion trivalent de terre rare ou d'yttrium, *M* un ion tétravalent (Ru^{IV}, Ir^{IV}) *A* et *B* des ions respectivement pentavalents (Sb^{V}) et trivalent (Fe^{III}, Cr^{III}, Ga^{III}). *M*, *A* et *B* sont choisis de manière telle que les oxydes MO_2 ou ABO_4 soient isotypes du rutile.

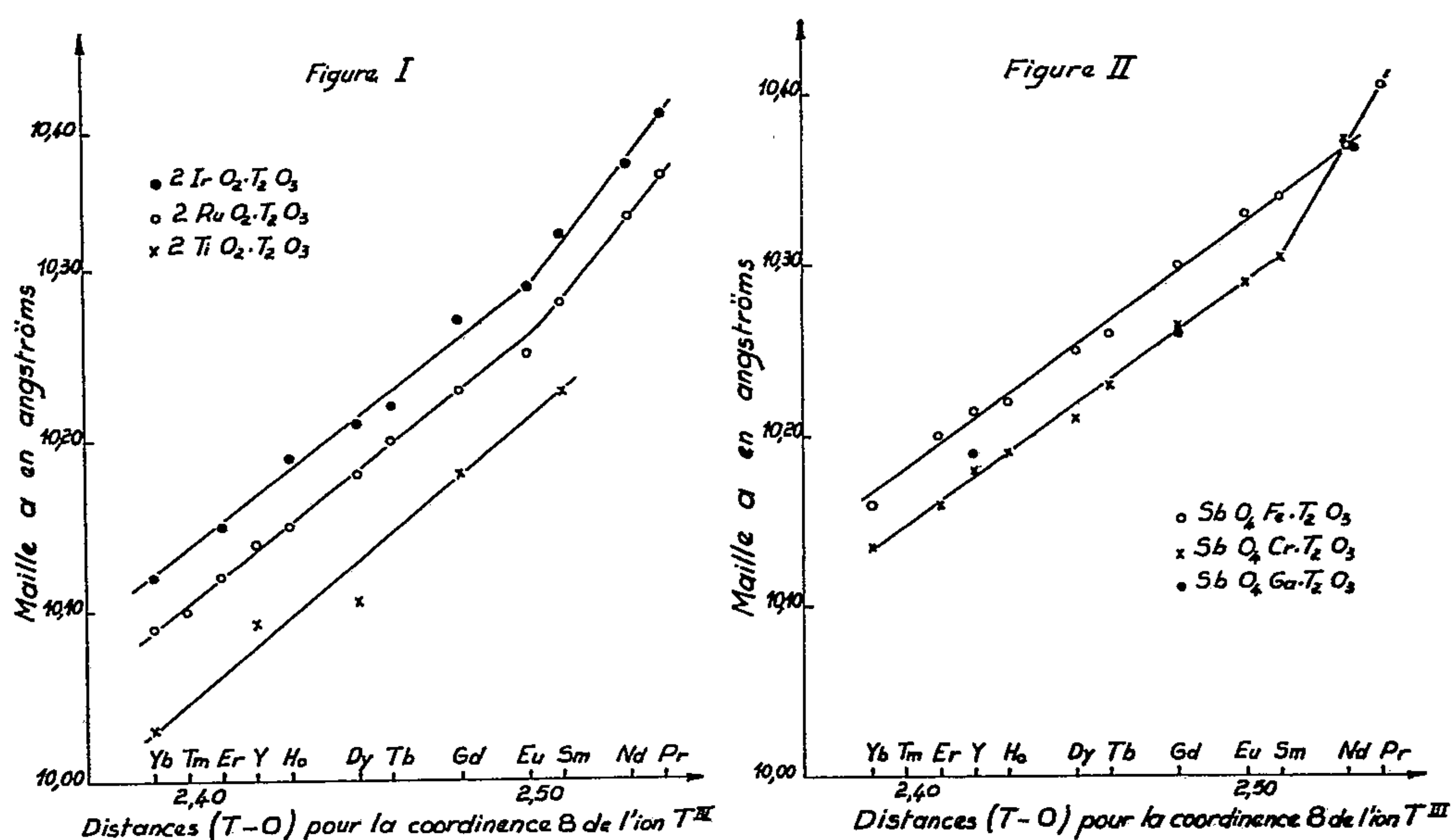
L'existence de composés de type pyrochlore, de formule générale $2MO_2.T_2O_3$ (ou $T_2M_2O_7$), a été mise en évidence par Roth (1) qui a préparé la série $T_2Ti_2O_7$ avec T = Sm, Gd, Yb, Y. Nous basant sur le fait que les rayons ioniques des métaux de transition (3 *d*) sont voisins de ceux de la série (4 *d*) et (5 *d*) nous avons réalisé les séries de composés $T_2Ru_2O_7$ et $T_2Ir_2O_7$, *T* étant une terre rare ou l'yttrium. L'étude cristallographique montre que pour T = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu, tous les composés obtenus sont isotypes du pyrochlore. Les ruthénates de terre rare, $T_2Ru_2O_7$, ont déjà fait l'objet d'une précédente Note (2). Le tableau I résume les paramètres de la maille cubique ainsi que les densités calculées pour la série $T_2Ir_2O_7$ (3). La figure 1 compare, pour les trois séries $T_2Ti_2O_7$ (1), $T_2Ru_2O_7$ et $T_2Ir_2O_7$, la maille en angströms en fonction des distances (T-O) correspondant à la coordinence 8 de l'ion T^{III}. Les trois courbes sont sensiblement parallèles, les mailles se dilatant comme les rayons ioniques des métaux de transition Ti^{IV}, Ru^{IV}, Ir^{IV} qui sont respectivement égaux à 0,64, 0,65 et 0,66 Å (d'après Goldschmidt).

TABLEAU I.

Paramètres et densités calculées des pyrochlores $2BO_2.T_2O_3$.

B...	Ir.		$\frac{1}{2}(Sb^{V}Cr^{III})$.		$\frac{1}{2}(Sb^{V}Fe^{III})$.		$\frac{1}{2}(Sb^{V}Ga^{III})$.	
T.	*a* (Å).	*d* (g/cm³).	*a* (Å).	*d* (g/cm³).	*a* (Å).	*d* (g/cm³).	*a* (Å).	*d* (g/cm³).
Pr.......	10,41	9,18	10,405	6,69	10,405	6,74	–	–
Nd.......	10,38	9,34	10,375	6,83	10,370	6,89	10,37	7,05
Sm......	10,32	9,60	10,305	7,12	10,340	7,09	–	–
Eu......	10,29	9,78	10,290	7,19	10,330	7,15	–	–
Gd.......	10,27	9,97	10,265	7,37	10,300	7,34	10,26	7,52
Tb......	10,22	10,16	10,230	7,50	10,260	7,48	–	–
Dy.......	10,21	10,27	10,210	7,62	10,250	7,58	–	–
Ho......	10,18	10,39	10,190	7,69	10,220	7,67	–	–
Y........	10,19 (3)	8,49	10,180	5,84	10,215	5,82	10,18	6,03
Er.......	10,15	10,59	10,160	7,87	10,200	7,82	–	–
Yb.......	10,12	10,82	10,135	8,06	10,160	8,05	–	–

Nous avons ensuite remplacé l'ion tétravalent par un ion tétravalent en moyenne dont l'oxyde correspondant cristallise dans le type rutile. K. Brandt [4] a étudié systématiquement les isotypes du rutile, de formule ABO_4 où *A* est un ion pentavalent (SB^V, Nb^V, Ta^V, V^V) et *B* un ion trivalent (Fe^{III}, Cr^{III}, Ga^{III}, Al^{III}, Rh^{III}). Le tableau I et la figure 2 résument les résultats obtenus pour les séries ternaires $SbO_4Fe.T_2O_3$, $SbO_4Cr.T_2O_3$, $SbO_4Ga.T_2O_3$ [*cf.* [5]]. La diminution du paramètre *a* au fur et à mesure que le nombre des électrons $4f$ de la terre rare augmente, quelle que soit la série envisagée, vérifie une fois de plus la « contraction des lanthanides [6] » Il semble que l'antimoine et le fer (ou le chrome ou le gallium) se distri-



buent statistiquement dans les sites 16 *c*) du groupe $F d 3 m$ (O_h^7) du pyrochlore, normalement occupés par les ions tétravalents dans les composés binaires, car aucune raie de surstructure n'a pu être observée jusqu'ici.

Les préparations de ces composés varient d'une série à l'autre. On prépare les ruthénates de terre rare $T_2Ru_2O_7$ par décomposition des nitrates sous atmosphère d'oxygène, la série $T_2Ir_2O_7$ par chauffage progressif en tube scellé jusqu'à 800°C d'un mélange d'oxydes, les séries ternaires $SbO_4B.T_2O_3$ par chauffage à 1300°C d'un mélange de l'oxyde de terre rare T_2O_3 et de l'oxyde SbO_4B (*B* = Fe, Cr, Ga). Alors que les derniers composés donnent lieu à des diagrammes de Debye-Scherrer d'une finesse de raies remarquable, les pyrochlores de ruthénium et d'iridium doivent subir un recuit à l'air à 1000°C pendant un à deux jours pour améliorer l'état de cristallisation.

Selon le schéma de substitution



$$3X^{IV} \rightarrow 2Sb^{V} + M^{II}$$

qui avait conduit A. Byström et al. [7] à la synthèse des composés du type trirutile, nous avons réussi à préparer des composés définis : $Sb_4^V\, M_2^{II}\, T_6\, O_{27}$

ou $Sb_{4/3}O_4 M_{2/3}.T_2O_3$. Ces nouveaux composés dont la maille rhomboédrique est très voisine de celle des pyrochlores cubiques feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 56, 1956, p. 17.

(2) E. F. BERTAUT, F. FORRAT et Mme M. C. MONTMORY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 829.

(3) La valeur anormalement élevée du paramètre *a* pour le composé $Y_2Ir_2O_7$ est due probablement à l'emploi d'un oxyde d'yttrium imparfaitement pur.

(4) K. BRANDT, *Ark. Kemi-Min. Geol.*, 17 A, n° 15, 1943, p. 8.

(5) E. F. BERTAUT et Mme M. C. MONTMORY, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 1015.

(6) E. F. BERTAUT et F. FORRAT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 96.

(7) A. BYSTRÖM, B. HÖK et B. MASON, *Arkiv. Kemi. Min. Geol.*, 15 B, n° 4, 1941, p. 1-8.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gossse, Grenoble.*)

MYCOLOGIE. — *Cultures comparées de l'*Aspergillus niger *en milieu agité ou non.* Note (*) de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Roger Heim.

La comparaison des courbes de variations du poids sec, des protéines et des acides nucléiques, en fonction du temps, montre que la culture en milieu agité de l'*Aspergillus niger* présente moins d'intérêt au point de vue des études physiologiques que la culture en milieu non agité.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avions été amenés à constater que pour l'*Aspergillus niger* (*Sterigmatocystis nigra*) cultivé en milieu liquide non agité, la synthèse des acides nucléiques était une fonction pratiquement linéaire en fonction du temps, au moins dans les premiers jours de la croissance. Ce fait semblait impliquer que toutes les cellules du thalle n'avaient pas le même âge, circonstance jugée habituellement comme peu favorable aux études physiologiques. Depuis A. Kluyver et L. Perquin ([2]), il est devenu classique de considérer que la culture en milieu aéré est indispensable à la conduite correcte de l'expérimentation. Dans le cadre de nos recherches, c'est-à-dire, étude du mécanisme d'action des oligoéléments, il n'était pas possible de purifier suffisamment l'air pour éviter l'introduction de quelques microgrammes de métaux par culture, ceux-ci pouvant fausser complètement l'expérience. Heureusement les expérimentateurs ont montré qu'une agitation mécanique suffisante, en présence d'un volume d'air convenable, permettait d'obtenir le même résultat ([3]).

Dans le but de savoir si la culture en milieu non agité présentait pour l'*Aspergillus niger* un réel intérêt sur la culture en milieu agité, telle que nous l'avions pratiquée jusqu'ici pour des raisons d'ordre pratique, nous avons effectué la comparaison des deux techniques dans des récipients et milieu identiques, avec le même nombre de spores ensemencées en même temps (donc spores du même âge, point qui est essentiel) et à la même température. Des essais préliminaires nous ont montré qu'avec des fioles coniques en silice, de 1 l, « bouchées » par de la laine de quartz, il fallait, à 34°, n'employer que 100 ml de milieu de culture avec 100 secousses/mn. Le milieu de culture, à base de saccharose, est celui de nos recherches antérieures ([4]), le nombre de spores viables est environ 120 000. Depuis E. Gale ([5]), on admet que l'acide ribonucléique (RNA) intervient dans la synthèse protéinique et comme la synthèse du RNA dépend de celle de l'acide désoxyribonucléique (DNA) ([6]), le dosage des RNA et DNA au cours du temps permet de suivre les processus métaboliques lors de la croissance; pour mieux illustrer ces variations, nous y avons joint le dosage des protéines. Les techniques de dosages des protéines, RNA et DNA étant aussi celles décrites antérieurement ([1]).

Résultats. — L'aspect morphologique des deux cultures est très différent : sur milieu non agité, mycélium feutré poussant en surface et se couvrant

de spores, alors qu'en milieu agité la croissance a lieu en grains de riz (*fig.* 1 et 2) ([7]) qui ne sporulent pas et jaunissent fortement vers le 5e jour prouvant un trouble métabolique important qui n'est pas dû au milieu, puisqu'en arrêtant l'agitation, le thalle reprend rapidement l'aspect du thalle cultivé sur milieu non agité. Le nombre de ces grains, qui reste aux environs de 2 000 par culture, prouve que chaque grain provient de l'agglomération des thalles développés à partir de 50 à 60 spores. La morphologie

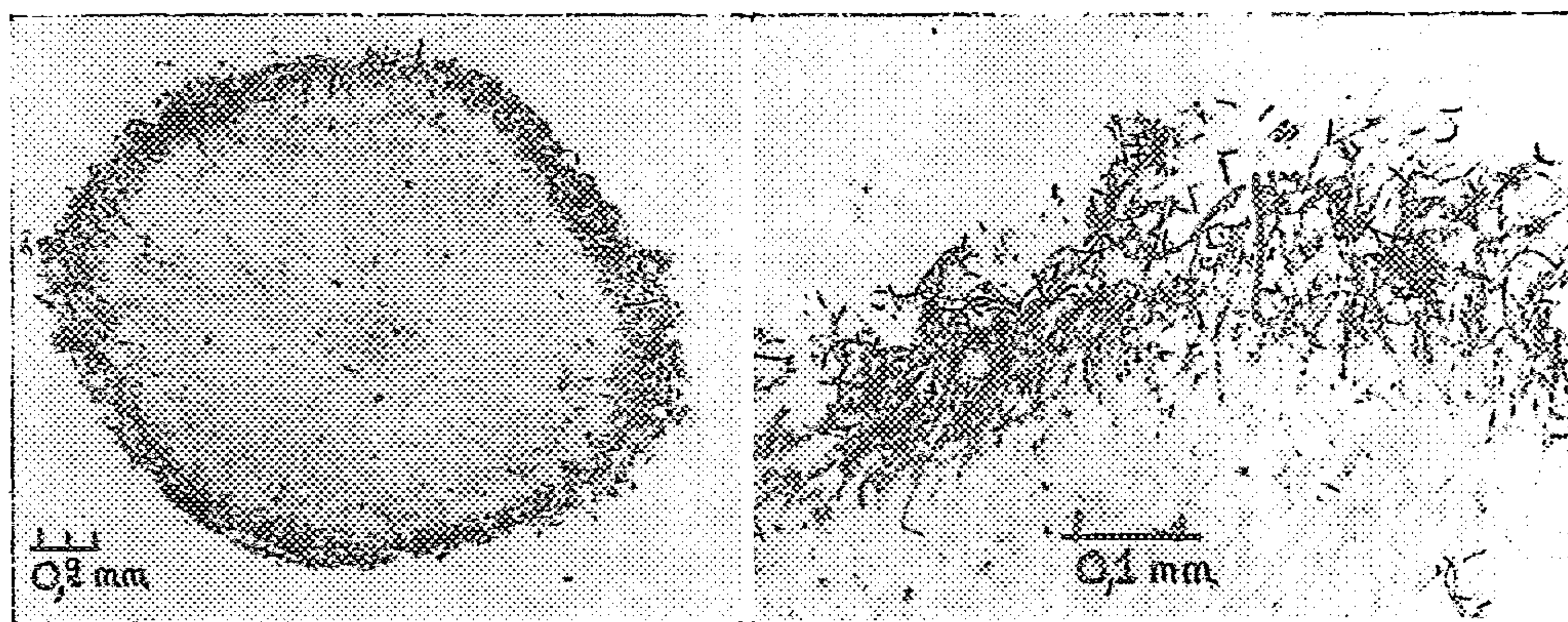


Fig. 1. Fig. 2.

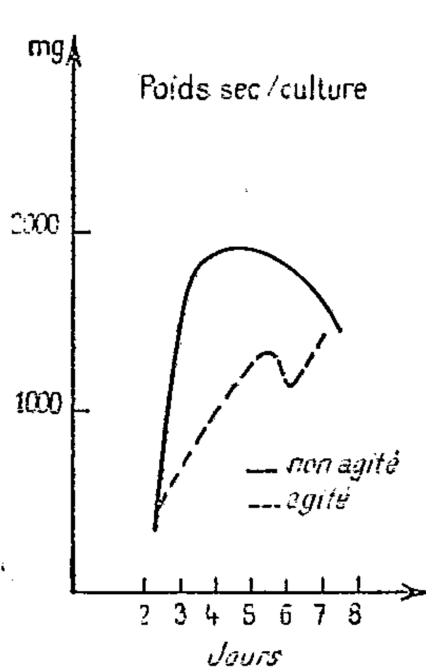


Fig. 3.

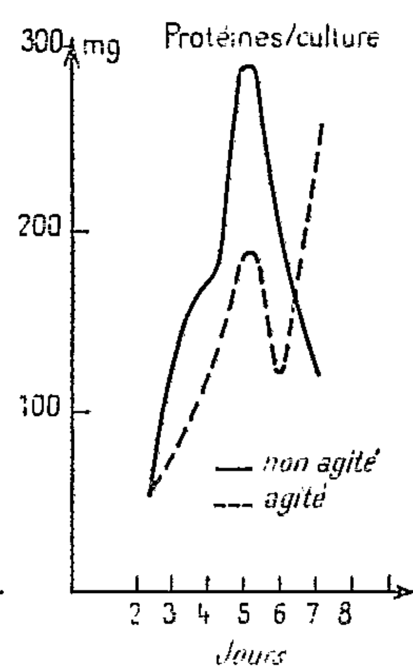


Fig. 4.

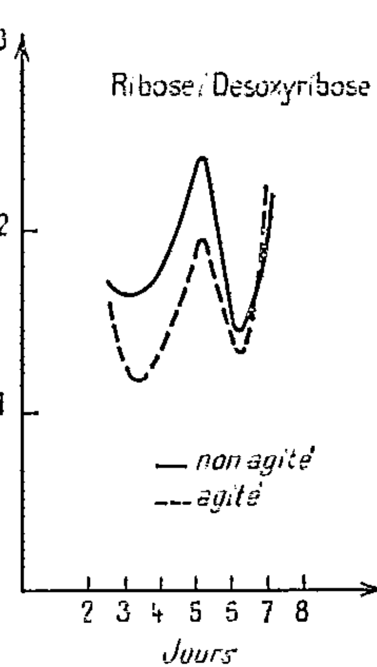


Fig. 5.

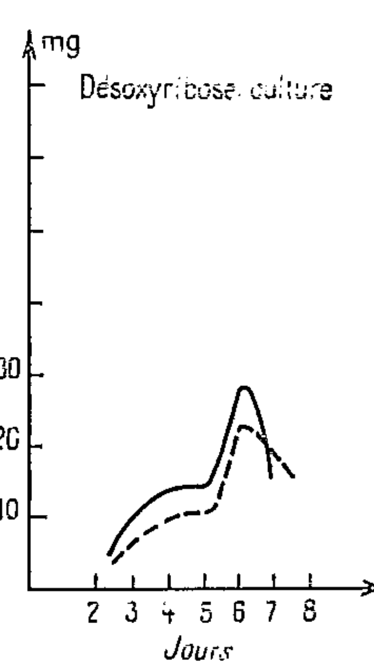


Fig. 6.

interne de ces grains au 6e jour est la suivante « zone centrale formée d'un lacis lâche de filaments à orientation à peu près rayonnante, dont le protoplasme semble à peu près lysé. Une bande de la zone centrale, un peu plus colorée (sur la coupe colorée), est formée d'un enchevêtrement plus dense de filaments ayant perdu toute orientation rayonnante. La zone périphérique est formée de filaments cloisonnés et bifurqués à protoplasme vacuolisé » ([8]).

Les courbes de poids sec, en fonction du temps, sont également très différentes (*fig.* 3) ([9]). Celles du poids de protéines présentent déjà une

allure plus voisine, au moins jusqu'au 6e jour (*fig.* 4). Celles du rapport ribose/désoxyribose, qui correspond, à un facteur constant près, au rapport RNA/DNA (*fig.* 5), celles des variations du DNA (*fig.* 6) ainsi que celles du rapport protéines/DNA, sont au contraire très voisines. Les différences des courbes de poids sec en fonction du temps s'expliquent facilement par le fait qu'en milieu non agité les métabolismes synthétiques non protéiniques sont beaucoup plus intenses qu'en milieu agité et à partir du 5e jour il ne reste plus assez de sels dans le milieu non agité pour que le thalle puisse continuer à croître. L'aspect morphologique interne des grains provenant de la culture agitée s'explique aussi très bien en examinant les courbes de DNA dont le taux double vers les 5e-6e jours, prouvant une multiplication cellulaire, après un arrêt de 24 h, dont l'agitation mécanique entrave l'irradiation correspondante du thalle.

En conclusion la comparaison des courbes de variations de poids sec, de protéines et des acides nucléiques en fonction du temps montrent que pour l'*Aspergillus niger*, qu'il s'agisse de l'étude du métabolisme nucléique, protéinique ou non protéinique, la culture en milieu agité présente moins d'intérêt que la culture en milieu non agité, ceci quel que soit l'âge du thalle.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) D. Bertrand et A. de Wolf, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2613.

(2) *Biochem. Z.*, 266, 1933, p. 68.

(3) J. Foster, *Chemical activities of Fungi*, Academ. Press, New-York, 1949.

(4) *Voir*, par exemple, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1626.

(5) *Amino-acid Symposium*, John Hopkins Press, 1955, p. 171.

(6) J. Furth, J. Hurwitz et M. Goldmann, *Biochem. and Biophys. res. com.*, 4, 1961, p. 362.

(7) Coupes, colorations et photomicrographies, au 6e jour de culture, de M. Manigault; Photomicrographie, Institut Pasteur.

(8) Description de M. Segrétain, Mycologie, Institut Pasteur.

(9) Toutes nos autres expériences donnent des résultats analogues, y compris les curieuses variations du rapport RNA/DNA.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du rythme nycthèmèral sur la formation du granum primaire au cours de la différenciation des chloroplastes de* Zea mays *(L.)*. Note (*) de M. **Marcel Signol**, présentée par M. Roger Heim.

Dans des plantules de Maïs soumises à un éclairement de 14 h par jour, le granum primaire, édifié dans les proplastes au cours de la période obscure, disparaît après quelques heures d'illumination. Les vésicules qui le composent s'accolent et se fusionnent pour former des lamelles plastidiales.

Certains auteurs ont signalé, sous les désignations de « primärgranum » [Strugger (1)], de « dense core » [Leyon (2)], de « prolamellar body » [Hodge (3)] ou de « centroplaste » [Dangeard (4)] la présence d'un corpuscule discoïde de 0,5 à 1 μ de diamètre, dans les jeunes plastes de végétaux supérieurs, au début de leur différenciation en chloroplastes. Ce corpuscule, formé d'un amas de vésicules, peut parfois présenter un aspect pseudo-cristallin [Heitz (5), Leyon (2), Perner (6)]. Il serait, selon ces auteurs, à l'origine du système lamellaire interne du chloroplaste. Cette théorie n'est cependant pas généralement admise car d'autres chercheurs ont, en effet, décrit la transformation des proplastes en chloroplastes sans intervention d'un « granum primaire » [Buvat (7), Lance (8), Gérola (9)].

Des observations récentes de Hodge et coll. (3), Mühlethaler et coll. (10), von Wettstein (11), Lefort (12), Gérola et coll. (9), qui ont montré que le granum primaire n'apparaissait que si les plantes étudiées étaient soumises à un éclairement insuffisant, ont permis d'expliquer partiellement ces divergences, sans toutefois élucider le fait que certaines recherches effectuées sur un même matériel biologique, et parfois dans les conditions de lumière identiques, ne concordent pas, ou peuvent même se contredire. C'est ainsi que chez *Elodea*, Strugger (13) a décrit la présence systématique d'un granum primaire dans les proplastes, tandis que Lefort (12) ne l'a observé qu'à certains stades de la différenciation des chloroplastes, et que Buvat (7) et Mühlethaler (10) n'en ont pas signalé. D'autre part, alors que Hodge et coll. (3) affirment qu'un « prolamellar body » intervient au cours de la différenciation des proplastes de plantules de Maïs normalement éclairées, nous n'avions jamais pu mettre en évidence une telle structure, au cours des premières recherches que nous avons effectuées sur ce même matériel et dans des conditions de culture voisines ou identiques à celles utilisées par les auteurs australiens.

Nous avons alors été amené à envisager l'éventualité d'une évolution de la structure des proplastes au cours de la journée. Aussi, dans le but de vérifier cette hypothèse, avons-nous cultivé des plantules de Maïs en serre, à la lumière du jour, à 20° environ. L'expérience a été réalisée au mois de février, avec une durée moyenne de jour de 10 h et un éclairement

maximal au cours de la journée de 4 000 lx. Afin d'obtenir une meilleure croissance et une pigmentation normale des plantules, nous avons fourni un éclairage d'appoint de 1 800 lx de 6 h, c'est-à-dire 1 h environ avant le lever du soleil, jusqu'à 20 h.

Des échantillons, prélevés à différents niveaux de la base des jeunes feuilles sur des plantules de 10 cm, soit à la fin de la période obscure (6 h du matin, temps 0), soit après 4, 8 ou 12 h d'éclairement, ont été fixés selon la technique de Palade, déshydratés, inclus dans le méthacrylate de butyle, puis débités en coupes minces.

L'examen de ces coupes nous a permis de constater que les proplastes de cellules encore méristématiques ne renferment jamais de granum primaire, quelles qu'aient été les conditions de lumière ou d'obscurité au moment du prélèvement de l'échantillon (*fig.* 1).

Par contre, lorsque les proplastes appartiennent à des cellules en voie de différenciation, les observations effectuées sont profondément différentes selon que la fixation a été pratiquée à la fin de la période obscure ou après des temps d'éclairement variables.

Au temps 0, les proplastes aux premiers stades de leur différenciation renferment un amas de vésicules, ne présentant pas de caractère pseudo-cristallin. Cet amas, formé d'éléments de 200 Å environ, souvent anastomosés en réseau, occupe le centre des proplastes, si ceux-ci sont peu différenciés (*fig.* 2 et 3), alors qu'il se trouve le plus souvent localisé à une extrémité lorsque ces organites présentent déjà un début de lamellisation (*fig.* 4). Dans ce dernier cas, les lamelles sont généralement en relation avec le granum primaire. Par contre, lorsque les plastes sont déjà pourvus d'un système lamellaire bien différencié, on n'observe plus, aux extrémités des lamelles, que quelques rares vésicules groupées (*fig.* 5).

Après 4 h d'éclairement, l'infrastructure des proplastes s'est profondément modifiée. On constate, en effet, une réduction très importante du volume du granum primaire qui s'accompagne de l'édification de lamelles par alignement et coalescence des vésicules (*fig.* 6 et 7).

Enfin, les proplastes de plantules ayant subi un éclairement de 8 ou 12 h ne présentent plus de granum primaire.

En conclusion, le granum primaire n'est décelable, chez le Maïs, que pendant une courte période après l'interruption de l'obscurité. Les vésicules, qui se forment pendant la nuit, s'accumulent sous forme de granum primaire dans les proplastes encore aux tous premiers stades de différenciation. Dès le début de la période lumineuse se produit très rapidement une orientation de ces vésicules qui se fusionnent alors et forment des lamelles, d'une manière analogue à celle décrite par Hodge et coll. [3] dans le cas de feuilles de Maïs étiolées et placées à la lumière. Lorsque le système lamellaire est suffisamment développé, les vésicules édifiées pendant les phases obscures suivantes, s'accolent aux lamelles existantes sans former de granum primaire.

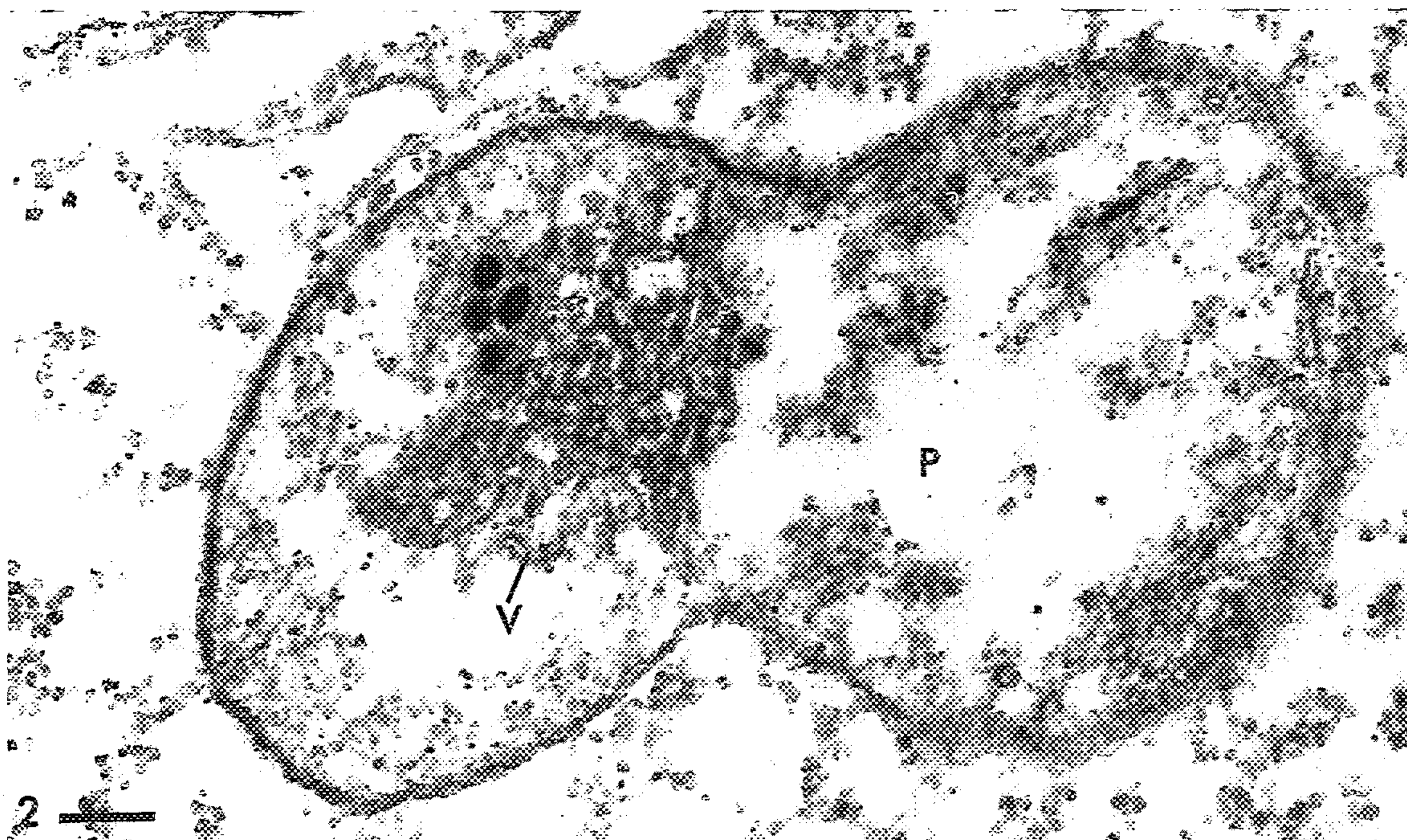
PLANCHE I.



Fig. 1. — Région méristématique de la base de la deuxième feuille d'une plantule, fixée à la fin de la période obscure (temps 0). P, proplaste aux premiers stades de la différenciation, ne présentant que quelques vésicules (V) dont certaines s'alignent déjà (flèche). M, mitochondrie juvénile caractérisée par de petites crêtes (Cr). (G × 100 000.)

Nota. — Le trait figurant dans le coin inférieur gauche de chaque photographie représente 0,1 μ.

PLANCHE II.



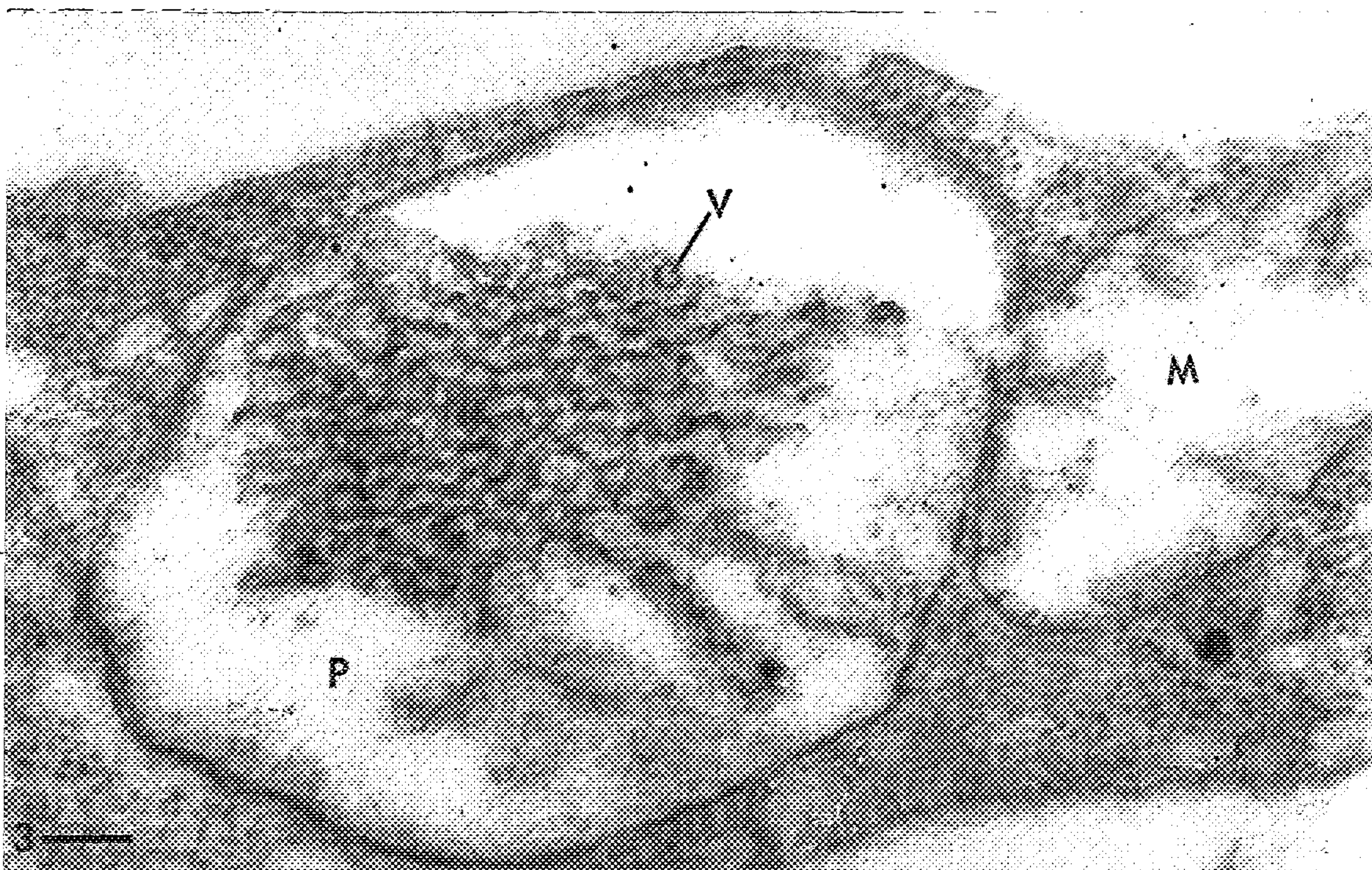
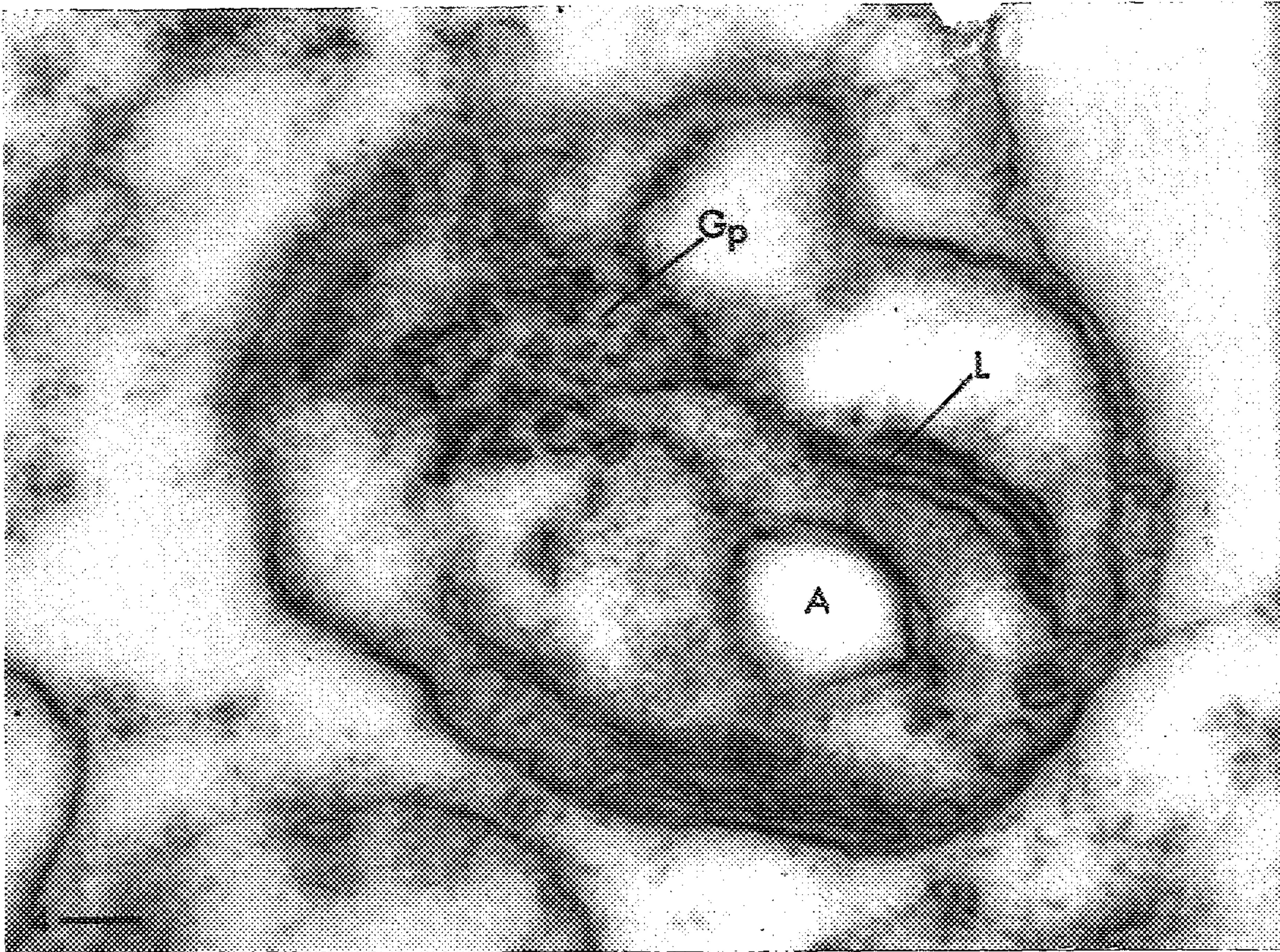


Fig. 2 et 3. — Base de la deuxième feuille, zone méristématique (temps 0). On observe, à l'intérieur de proplastes (P) un granum primaire, constitué par un amas de vésicules (V) de 200 Å env ·on, plus ou moins anastomosées. (G × 100 000.)

PLANCHE III.



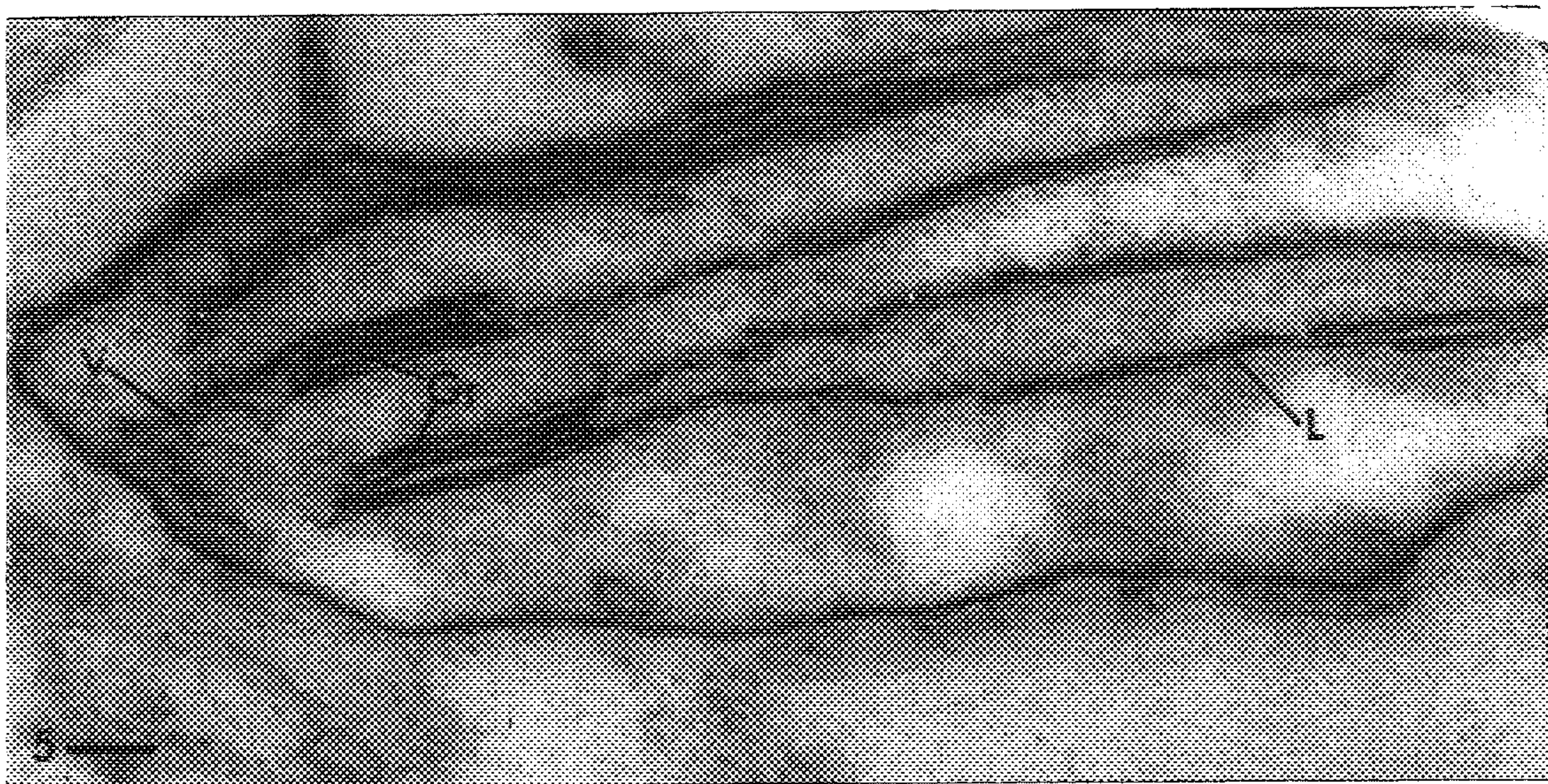


Fig. 4 et 5. — Base de la deuxième feuille, région en voie de différenciation (temps o).

Fig. 4. — Le granum primaire (Gp) est plus petit que celui observé dans les figures 2 et 3. Il est en relation avec quelques lamelles doubles (L) qui s'édifient. Une vésicule amylifère (A) est en cours de formation. (G × 100 000.)

Fig. 5. — Le proplaste présente un système lamellaire bien différencié où l'on recon[illegible]t des ébauches de grana (Gr) et des lamelles intergrana (L) en voie d'édification. On [illegible]erve pas de granum primaire. Seules subsistent quelques vésicules (V) groupées aux [illegible] des lamelles. (G × 90 000.)

PLANCHE IV.

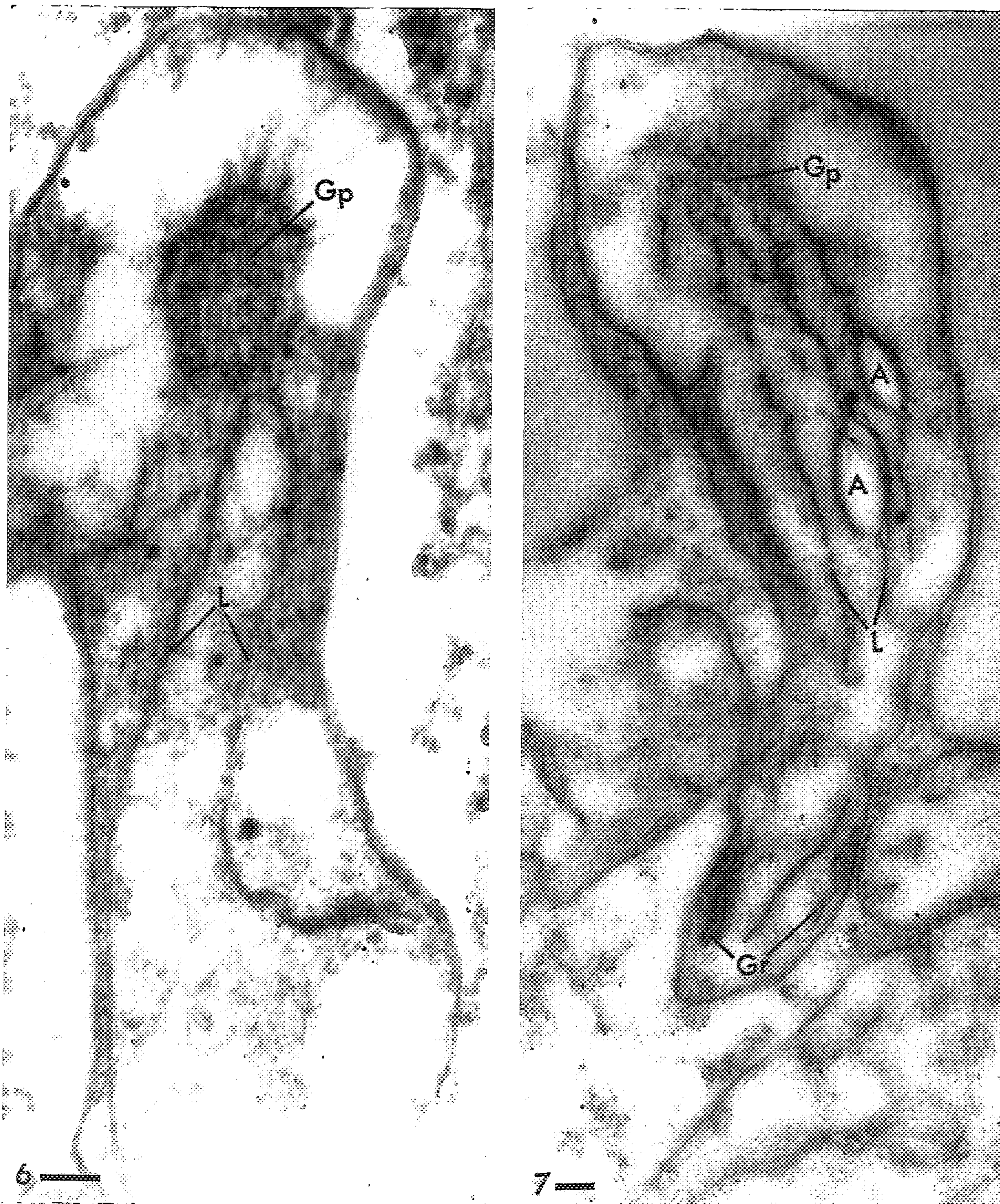


Fig. 6 et 7. — Base de la deuxième feuille, région en voie de différenciation (4 h d'éclairement).

Fig. 6. — Le granum primaire (Gp) de petite taille est en relation avec des lamelles doubles (L) en voie de formation par alignement et coalescence des vésicules (G × 90 000.)

Fig. 7. — Plaste plus différencié : les vésicules du granum primaire (Gp) s'alignent et se fusionnent. Des grana (Gr), des lamelles intergrana (L) et des vésicules amylifères (A) sont en cours d'élaboration. (G × 50 000.)

Les observations divergentes effectuées par différents auteurs sur des matériels identiques peuvent donc s'expliquer par le fait que les fixations ont vraisemblablement été pratiquées à des heures variées de la journée.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) S. STRUGGER, *Ber. Deutsch. Bot. Ges.*, 66, 1953, p. 439-453.
(2) H. LEYON, *Exp. Cell. Research.*, 7, 1954, p. 609-611.
(3) A. J. HODGE, J. D. MC LEAN et F. V. MERCER, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 597-608.
(4) P. DANGEARD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2980.
(5) E. HEITZ, *Exp. Cell. Research.*, 7, 1954, p. 606-608.
(6) E. S. PERNER, *Z. Naturforschg.*, 11 *b*, 1956, p. 560-566.
(7) R. BUVAT, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 19, 1958, p. 121-161.
(8) A. LANCE, *Ibid.*, 19, 1958, p. 165-202.
(9) F. M. GEROLA, F. CRISTOFORI et G. DASSU, *Caryologia*, 13, 1960, p. 164-198.
(10) K. MUHLETHALER et A. FREY-WYSSLING, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 507-512.
(11) D. VON WETTSTEIN, *Brookhaven Symposia in Biology*, 11, 1958, p. 138-159.
(12) M. LEFORT, *Rev. Gén. Bot.*, 66, 1959, p. 461-465.
(13) S. STRUGGER, *Protoplasma*, 48, 1957, p. 360-364.

(*Laboratoire de Biologie végétale IV,*
Faculté des Sciences, Paris.)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Particularités histologiques des phyllodes aciculaires chez quelques espèces d'*Acacia. Note (*) de M. **Robert Lemesle**, présentée par M. René Souèges.

Chez l'*Acacia leptoneura* et l'*A. lineolata*, les stomates sont localisés dans des sillons pilifères auxquels correspondent des plages de chlorenchyme alternant avec les cordons fibreux de chaque côté. Chez l'*A. juniperina* et l'*A. verticillata*, les stomates ne sont pas enfoncés; le chlorenchyme n'est interrompu, sur chaque face, que par la nervure principale.

L'*Acacia leptoneura* Benth. et l'*A. lineolata* Benth., originaires du Sud-Ouest de l'Australie, se distinguent par leurs phyllodes aciculaires, coriaces, offrant l'aspect de feuilles de *Pinus*.

Acacia leptoneura Benth. — La section transversale du phyllode, subcirculaire, ne dépasse pas 1 mm de diamètre; elle présente un certain nombre de larges côtes disposées en alternance avec des sillons où se trouvent localisés les stomates (*fig.* 1). Ces sillons sont bourrés de poils tecteurs unicellulaires; la plupart d'entre eux se bifurquent en deux branches lesquelles s'écartent de façon à présenter l'aspect tantôt d'un V, tantôt d'un demi-cercle.

Les cellules épidermiques ont une cuticule très épaisse (parfois jusqu'à 18 μ).

Chacune des côtes est parcourue en son milieu par un cordon de fibres scléreuses qui s'étend depuis l'épiderme jusqu'au liber du faisceau vasculaire correspondant. Au-dessous des sillons et sur les flancs des côtes, il existe des plages de deux à trois assises de cellules palissadiques cinq ou six fois plus hautes que larges; ces plages de chlorenchyme renferment quelques éléments oxalifères à paroi épaissie et lignifiée (*fig.* 2).

A cette zone assimilatrice fait suite, en dedans, une région parenchymateuse non chlorophyllienne à la périphérie de laquelle circule le système vasculaire; ce dernier comprend tout d'abord les faisceaux libéroligneux coiffés par la lame fibreuse qui se continue dans chaque côte : deux latéraux plus importants sont situés suivant le plan horizontal; perpendiculairement à ceux-ci, un faisceau inférieur ou dorsal et un supérieur ou ventral se montrent diamétralement opposés. Vis-à-vis de chaque plage de chlorenchyme, on remarque un ou deux faisceaux latéraux plus petits. Quelques cellules de cette zone centrale contiennent un prisme d'oxalate de calcium.

Vers la base, à proximité de l'insertion du phyllode sur le rameau, la structure se modifie : la section transversale offre la forme d'une ellipse un peu aplatie en dessus et dont le plus grand axe correspond au plan vertical. Les sillons pilifères disparaissent sous l'épiderme, des plages de chlorenchyme palissadique alternent avec des cordons fibreux qui coifent le liber des faisceaux conducteurs disposés en un arc ouvert du côté supérieur; chacun des deux faisceaux marginaux envoie des ramifications, lesquelles s'unissent plus haut pour constituer le faisceau ventral.

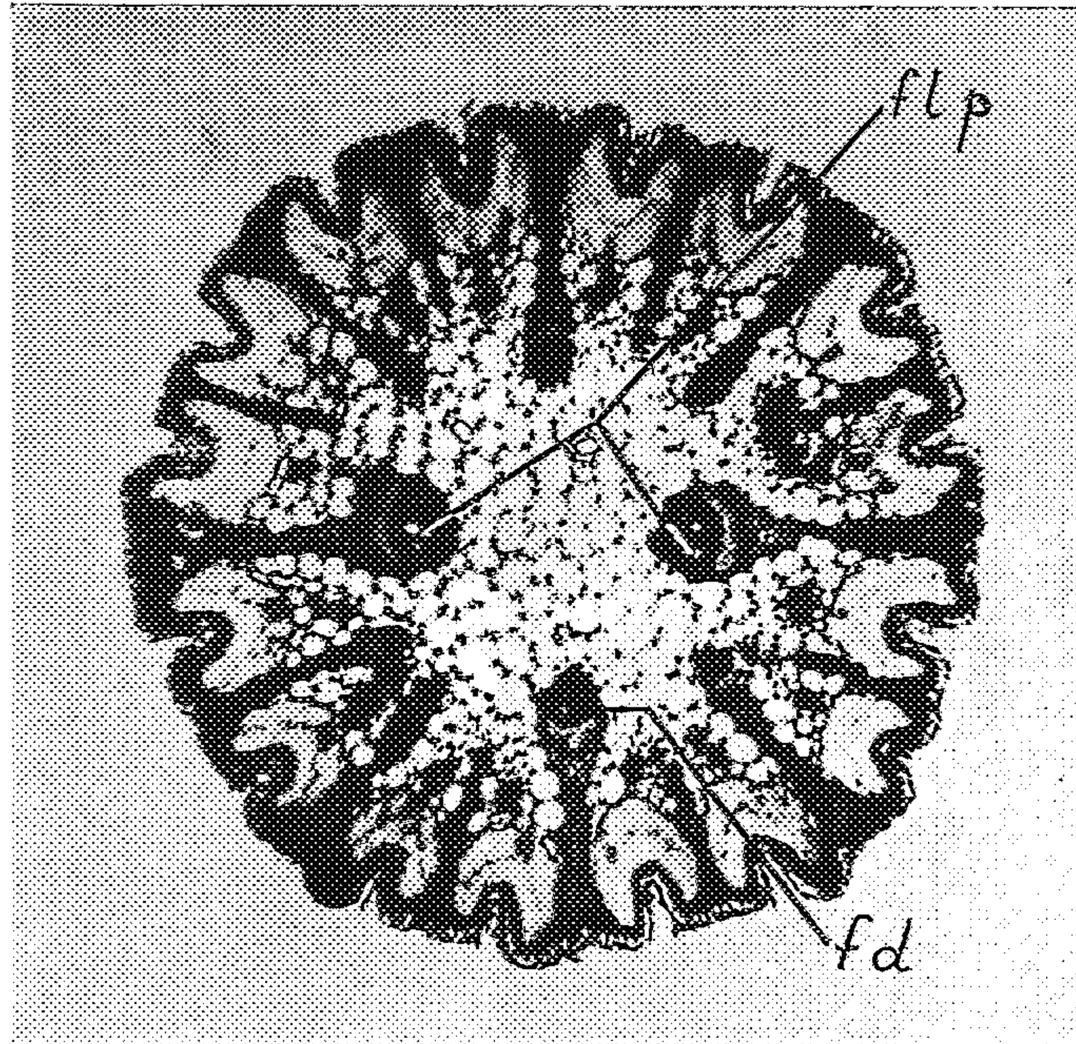


Fig. 1. — Coupe transversale d'un phyllode d'*Acacia leptoneura*. *flp*, faisceaux latéraux principaux; *fd*, faisceau dorsal (G × 70).

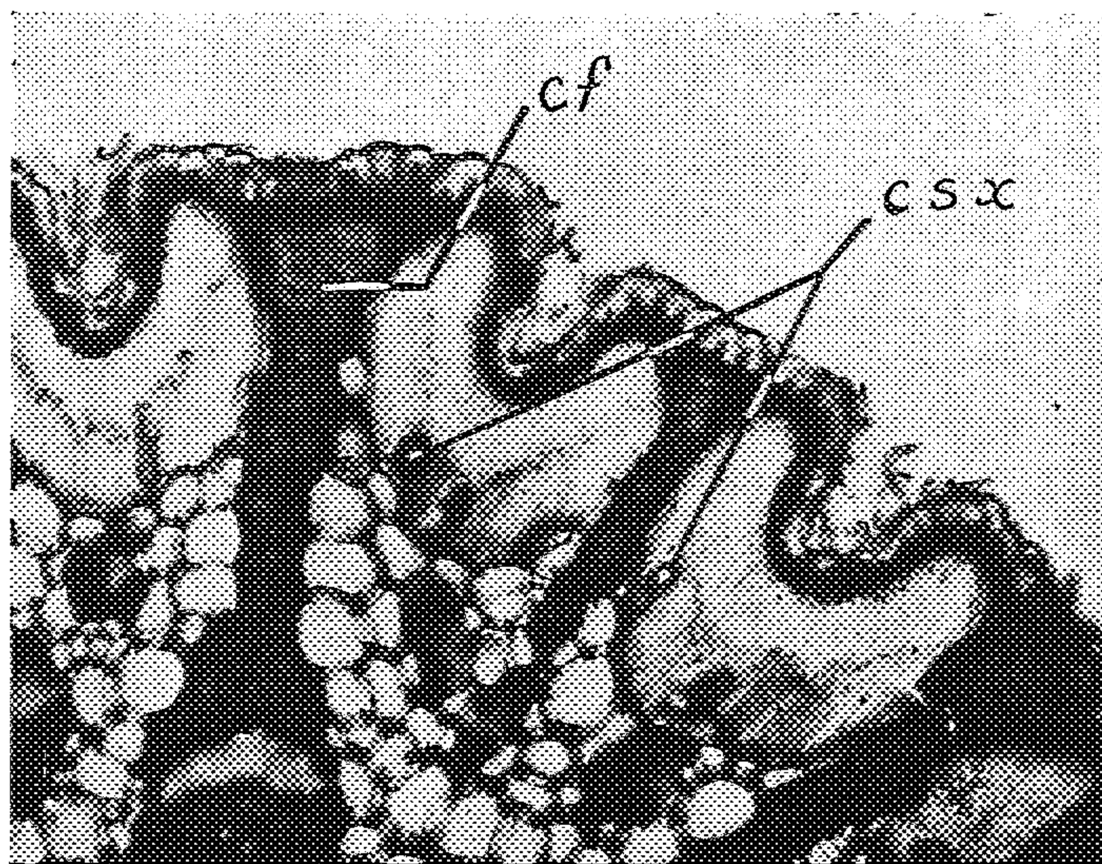


Fig. 2. — Une portion de ce même phyllode. *cf*, cordon fibreux qui s'étend depuis l'épiderme jusqu'au liber d'un des faisceaux latéraux principaux; *csx*, cellules sclérifiées oxalifères à l'intérieur de plages de chlorenchyme (G × 190).

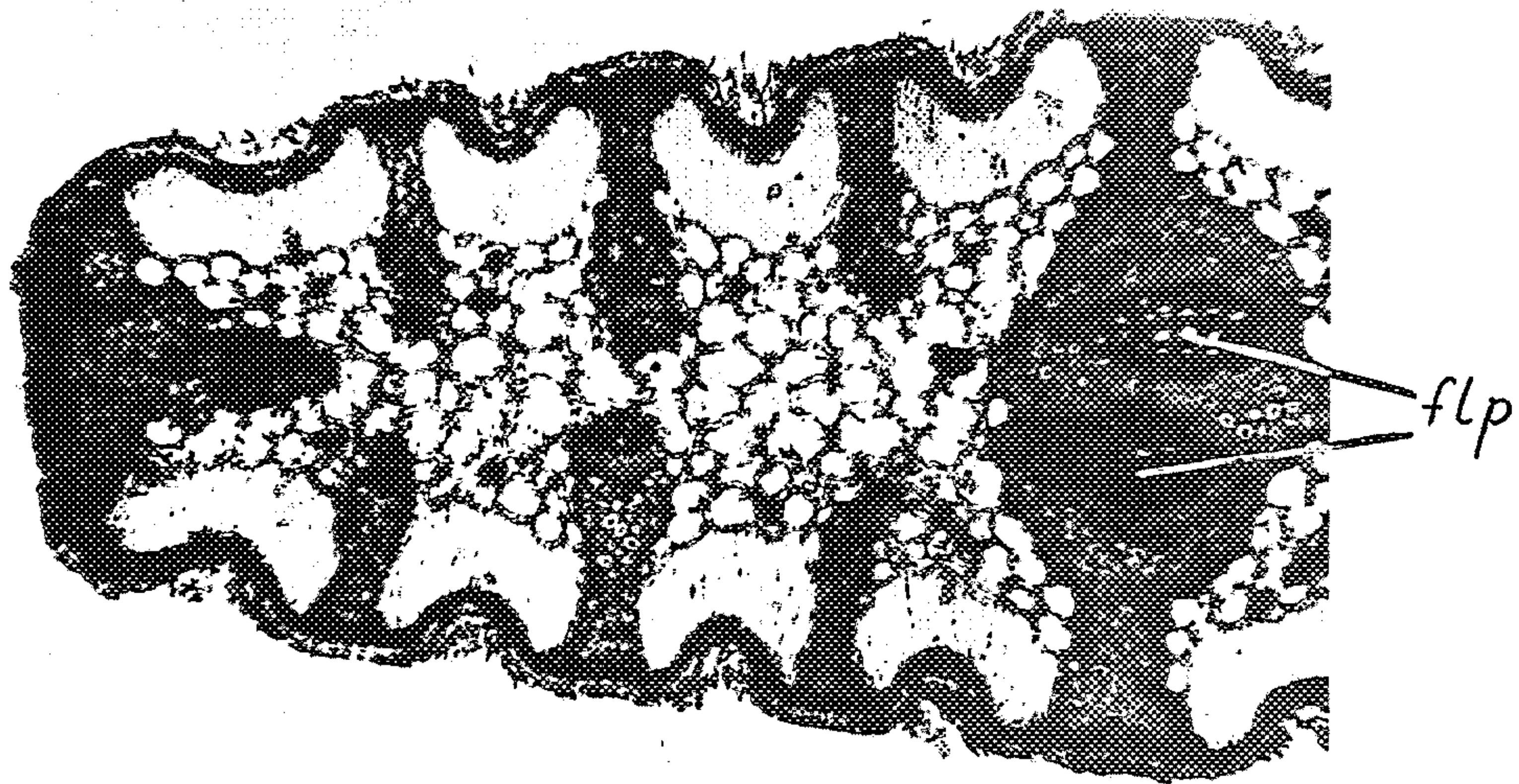


Fig. 3.

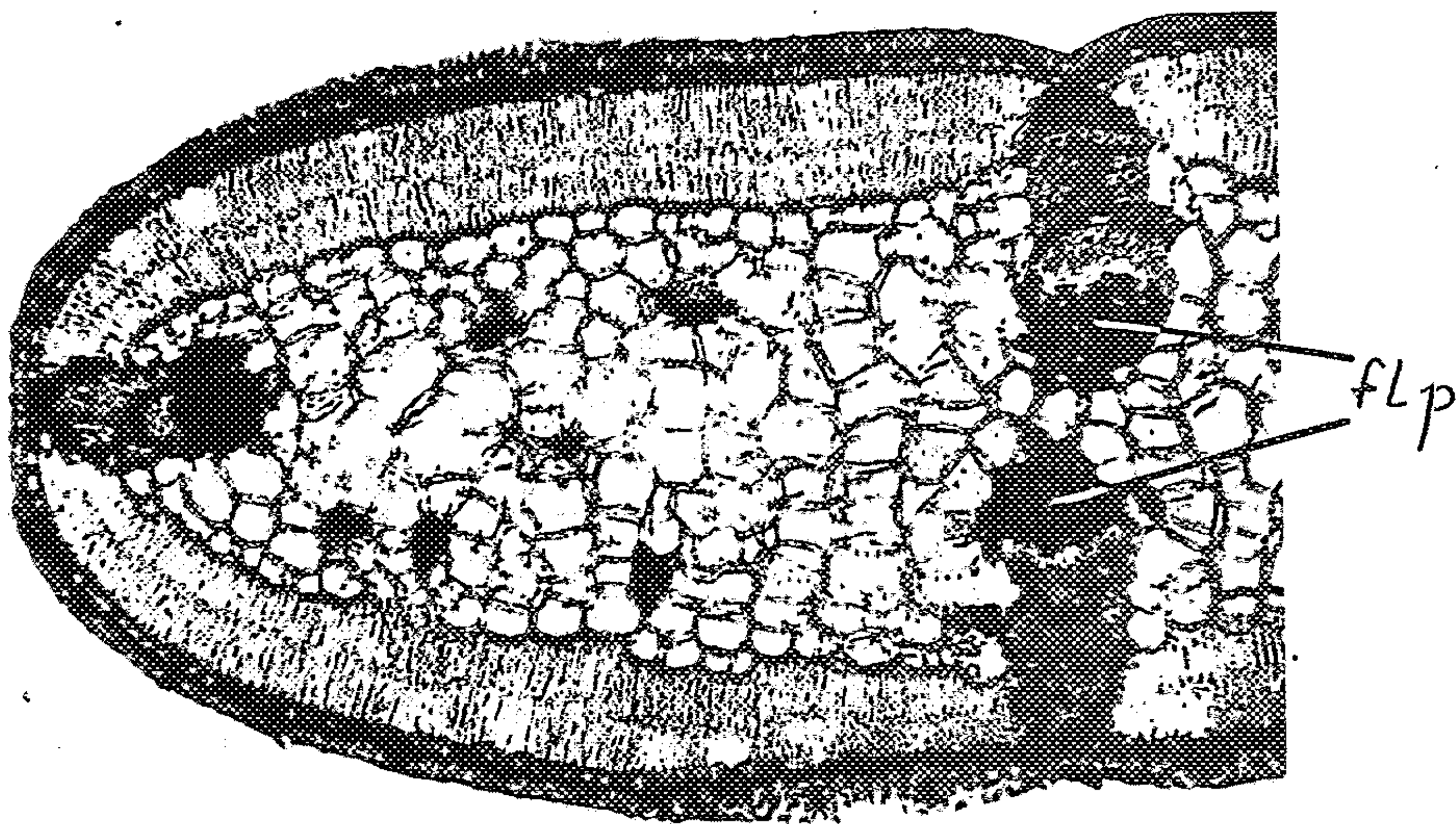


Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Coupes de portions de phyllodes comprises entre les faisceaux *flp* de la nervure principale et le bord inférieur chez l'*Acacia lineolata* (*fig.* 3, G × 90), chez l'*A. juniperina* (*fig.* 4, G × 105).

Acacia lineolata Benth. — Ici le phyllode s'aplatit suivant le plan vertical; sa section transversale présente deux faces latérales avec deux bords tronqués, l'un inférieur ou dorsal, l'autre supérieur ou ventral. La nervure principale suit approximativement la ligne médiane.

Chacune des faces possède des côtes aplaties séparées par des sillons pilifères où sont localisés les stomates. Les cellules épidermiques, à cavité réduite, ont une forte cuticule.

De puissants cordons de fibres scléreuses parcourent chacune des côtes ainsi que les deux bords et se prolongent jusqu'au faisceau conducteur correspondant; ils alternent avec des plages de chlorenchyme palissadique semblables à celles de l'*A. leptoneura.* Vient ensuite, en dedans, une large zone de parenchyme incolore qui renferme le système vasculaire (*fig.* 3). Les deux faisceaux latéraux de la nervure principale ont leurs portions ligneuses plongées dans un amas fibreux lequel occupe l'axe central du phyllode.

Vers la base du phyllode, la structure est fort différente; la section transversale devient presque semi-circulaire, aplatie en dessus. Du côté ventral, il existe un feutrage dense de poils tecteurs. Les sillons disparaissent complètement; le tissu palissadique se réduit sensiblement. Le liber des faisceaux est coiffé d'arcs fibreux qui se touchent et tendent à former un anneau presque continu; les portions ligneuses plongent dans un considérable amas sclérenchymateux lequel remplit toute la région centrale.

A titre de comparaison, nous avons étudié les phyllodes de l'*Acacia juniperina* Willd. et de l'*A. verticillata* Willd., lesquels ressemblent extérieurement aux feuilles aciculaires du *Juniperus Oxycedrus* L.

Acacia juniperina. — La section transversale du phyllode présente un bord dorsal et un bord ventral arrondis, puis deux faces latérales creusées vers le milieu d'un très petit sillon qui correspond à la nervure principale.

La surface est entièrement glabre; les stomates, abondamment répandus sur les deux faces, restent superficiels. L'épiderme est pourvu d'une cuticule épaisse de 15 à 20 μ.

De chaque côté, le chlorenchyme se compose de deux rangées d'éléments palissadiques environ cinq fois plus hauts que larges (*fig.* 4); ces bandes de tissu chlorophyllien ne sont interrompues que par les cordons fibreux qui coiffent les faisceaux constitutifs de la nervure principale et les faisceaux de chaque bord. A ces colonnes de stéréome se trouvent accolées des cellules oxalifères à paroi épaisse et lignifiée.

Le chlorenchyme passe brusquement, en dedans, à une large zone formée d'éléments polygonaux à membrane mince et imprégnée de lignine. Dans cette région incolore circule le système conducteur qui comprend, outre les quatre faisceaux déjà signalés, de petites nervures secondaires situées vers la périphérie.

Acacia verticillata. — Cette espèce se distingue par une proéminence accentuée qui correspond, sur chaque face du phyllode, aux faisceaux latéraux constitutifs de la nervure principale. L'épiderme est dépourvu

de poils tecteurs; les stomates, légèrement surélevés, se trouvent répartis sur les deux faces, sauf au niveau des saillies. Le chlorenchyme n'est interrompu, sur chaque face, que par les cordons fibreux qui coiffent les faisceaux latéraux principaux; il se compose de deux rangées d'éléments palissadiques trois ou quatre fois plus hauts que larges. Ce tissu assimilateur s'appuie, en dedans, sur un parenchyme incolore formé de cellules ovoïdes ou polygonales parfois très grandes. De nombreux prismes d'oxalate de calcium se rencontrent dans cette zone centrale.

Conclusions. — L'étude histologique des phyllodes aciculaires de ces quatre espèces d'*Acacia*, nous permet de distinguer deux types :

Le premier caractérisé par la localisation des stomates à l'intérieur de sillons pilifères disposés en alternance avec des côtes; aux sillons correspondent des plages de chlorenchyme palissadique séparées par des cordons fibreux situés dans les côtes.

Le second diffère par l'absence de poils tecteurs, les stomates répartis sur toute la surface, puis par le tissu chlorophyllien continu sur chacune des faces où il n'est interrompu que par la nervure principale.

Le premier type est réalisé chez les *Acacia leptoneura* Benth. et *A. lineolata* Benth.; le second chez les *A. juniperina* Willd. et *A. verticillata* Willd.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(*Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYTOGÉNÉTIQUE. — *L'auto-incompatibilité, conséquence régulière de la différenciation chez le* Pestalozzia annulata. Note (*) de MM. **Jean Chevaugeon** et **Nguyen Van Huong**, présentée par M. Roger Heim.

Des réactions cellulaires d'incompatibilité s'observent chez le Champignon, *Pestalozzia annulata*, en l'absence de différences héréditaires entre les éléments confrontés. Cette auto-incompatibilité acquise régulièrement au cours du développement entraîne la régionalisation des différenciations.

Les réactions cellulaires d'incompatibilité ont surtout retenu l'attention chez les organismes supérieurs et sous leurs formes les plus complexes : hybridation des Phanérogames, groupes sanguins, greffes de tissus ou d'organes. Des exemples en ont cependant été étudiés chez les micro-organismes (Protozoaires, Champignons). L'incompatibilité se manifeste, dans tous ces cas, par l'impossibilité de former des hybrides ou des hétérocaryotes stables et il y a une relation apparemment constante entre les réactions d'intolérance et des différences de génotype. Cependant, au cours du développement du *P. annulata*, l'incompatibilité s'instaure régulièrement, entre éléments d'un même thalle, dans des conditions telles que des différences géniques stables ne peuvent être la cause des réactions.

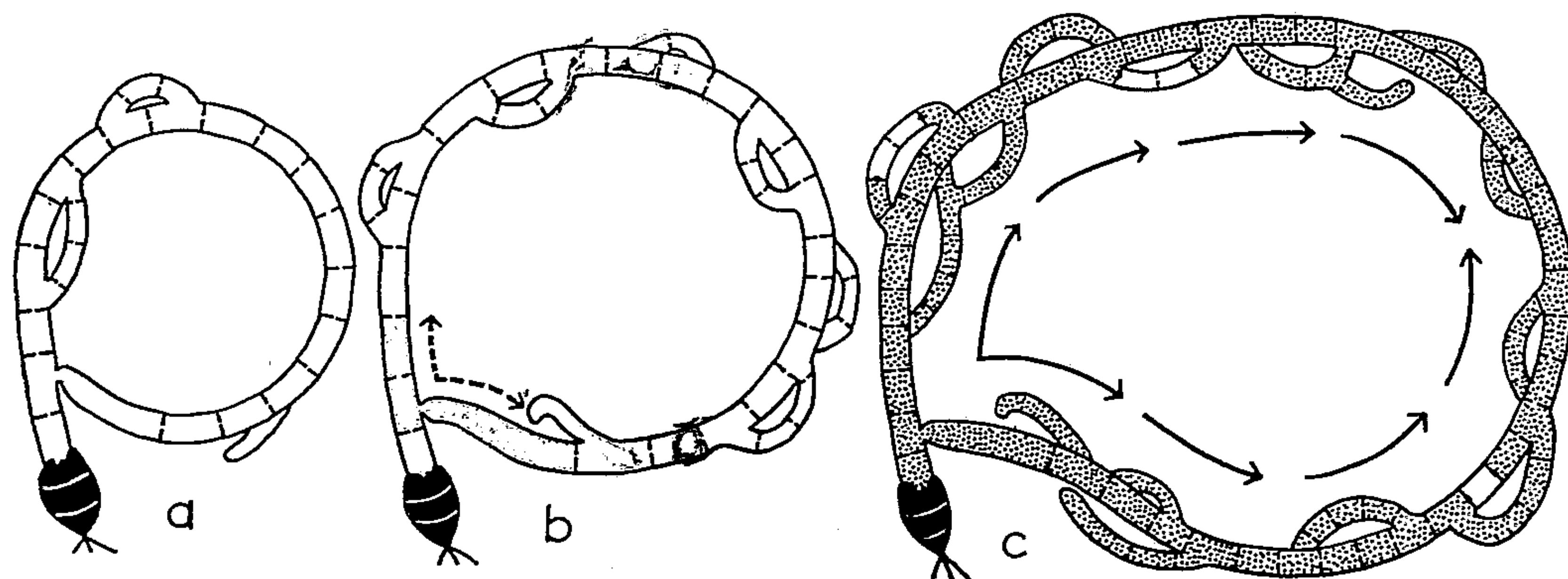
Il est assez aisé de diriger, au micromanipulateur, la croissance du tube germinatif d'une conidie, uninucléée à l'origine, dans des microgouttes de milieu nutritif. Chaque rameau qui naît est, dès que possible, poussé contre le filament principal pour les inciter à s'unir; ces fusions protoplasmiques, toujours viables entre articles d'âges voisins, contribuent à édifier un réseau qui s'accroît progressivement dans la direction imposée par la disposition des microgouttes. Lorsque ce réseau parcourt un circuit fermé, un article proche de l'apex, donc jeune, peut venir, au moment choisi, s'anastomoser à un article situé près de la spore et par conséquent plus anciennement formé.

Si cette union est provoquée 24 ou 48 h après le début de la germination, elle s'effectue sans trouble. Lorsqu'elle intervient le 3e jour, il n'y a pas de réaction perceptible au moment de la fusion mais, 2 h plus tard, le protoplasme devient progressivement plus granuleux et plus opaque, ses inclusions s'agitent intensément et, du côté jeune, des vacuoles grossissent jusqu'à atteindre le volume de celles qui préexistaient du côté âgé; ces anomalies s'atténuent bientôt et le thalle poursuit indéfiniment sa croissance. Par contre, les mêmes lésions deviennent irréversibles si l'autogreffe unit un article très jeune et un article apparu depuis quatre jours ou plus; vers la 6e heure, les vacuoles s'évanouissent brusquement, les inclusions s'immobilisent, le contenu cellulaire désorganisé s'entasse contre les parois. Ces dommages s'étendent de part et d'autre du point de greffe et, en 48 h, la mort gagne tout le réseau. Çà et là, quelques articles survivent; ils

donnent naissance plus tard à de nouveaux filaments dont la vigueur montre bien que le milieu nutritif n'est pas épuisé et qu'il ne contient pas de produits d'excrétion toxiques. Transplantées, ces hyphes produisent des conidies dont les filaments germinatifs deviennent aussi régulièrement auto-incompatibles que celui de la spore originelle. Chez le *Pestalozzia*, les réactions d'incompatibilité décrites ici sont donc indépendantes de différences génotypiques entre les éléments greffés.

L'autolyse des filaments se traduit, à l'échelle des thalles, par un *barrage* : au contact de deux cultures homocaryotes, les filaments s'entremêlent et demeurent vivants jusqu'à ce que des articles situés près de leur sommet s'anastomosent à des articles situés notablement plus en arrière; l'autolyse se manifeste alors, sur toute la ligne de contact, par une bande morte de plusieurs millimètres de large.

La répétition de ces greffes montre que l'aptitude à faire barrage est régulièrement acquise par tous les thalles, au cours de leur développement,



Autogreffe d'un tube germinatif après 24 (*a*), 72 (*b*) et 96 h (*c*) de culture.
a, pas de réaction; *b*, trouble local passager; *c*, lésions généralisées irréversibles.

mais la spore n'en hérite jamais. Aussi les fusions cellulaires sont-elles toujours viables entre cultures jeunes issues de conidies : il n'y a jamais barrage entre thalles nés de conidies homocaryotes déposées à moins de 3 cm de distance; par contre, il y a toujours barrage si la distance est supérieure à 8 cm.

A l'intérieur de ces limites, l'apparition de l'incompatibilité est plus rapide si l'un, au moins, des deux éléments greffés a subi la différenciation récemment décrite [1] qui conduit du phénotype *normal* au phénotype *modifié*. Sur plusieurs centaines de confrontations entre thalles nés à 5 cm de distance, 38 % ont donné lieu à barrage s'ils présentaient tous deux la forme normale, 92 % si l'un était modifié, 95 % s'ils étaient tous deux modifiés. On comprend donc que, dans un thalle né normal, il y ait toujours un très grand nombre d'articles morts à la limite des secteurs modifiés. Tout se passe comme si ces barrages internes permettaient aux deux

phénotypes de coexister en interdisant à la modification d'envahir les régions normales édifiées avant son apparition.

L'aptitude à faire barrage est une propriété moins stable et moins contagieuse que la modification ou la sénescence ([1]). Des thalles cultivés à 20 et 26° cessent d'être incompatibles, même après un début de réaction, s'ils sont respectivement placés à 26 et 20°. Malgré la continuité du cytoplasme, un semis mycélien ne la transmet que pendant moins de 24 h aux filaments de nouvelle formation et seulement s'il comporte plusieurs centaines d'articles. Enfin, l'autolyse n'a pas lieu si la greffe est interrompue chirurgicalement avant les premières lésions irréversibles.

L'ensemble de ces résultats, notamment la nécessité d'une différence d'âge entre les cellules homocaryotes pour qu'elles réagissent, s'explique aisément si l'on tient compte de l'absence de certains constituants dans les sommets en croissance et de leur apparition à mesure que les articles vieillissent ([4]). Ceci permet, d'autre part, d'attribuer une origine analogue aux réactions d'incompatibilité, entre cellules de génotypes différents ou de même patrimoine héréditaire, qui provoquent la formation d'un barrage. Dans le premier cas, notamment chez les *Podospora* ([3]) et *Neurosspora* ([2]), des différences permanentes portant sur un ou plusieurs couples de gènes rendent, à tout moment, les cytoplasmes incompatibles. Chez le *Pestalozzia*, la variation des activités du matériel génétique au long du filament (attestée, par exemple, par l'absence de phénols et de pigments dans les apex modifiés) conduit à de telles différences entre éléments éloignés que leur adaptation réciproque devient impossible lors des greffes.

Le phénomène analysé ici offre une image simple de ceux qui interviennent chez les organismes supérieurs. Lorsqu'une région se différencie, elle parvient à un nouvel état d'équilibre interne tel qu'il n'y a bientôt plus d'état d'équilibre commun possible; la différenciation se localise dans une sous-unité spatiale distincte, sans zone de transition à ses frontières.

(*) Séance du 19 juin 1961.

([1]) J. CHEVAUGEON et S. DIGBEU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3043.
([2]) L. GARNJOBST et J. WILSON, *Proc. Acad. Sc., Wash.*, 42, 1956, p. 613.
([3]) G. RIZET, D. MARCOU et J. SCHECROUN, *Bull. Soc. franç. Phys. vég.*, 4, 1958, p. 136.
([4]) M. ZALOKAR, *Amer. J. Bot.*, 46, 1959, p. 602.

(*Faculté des Sciences de Paris-Orsay, Service de Botanique, Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S.*)

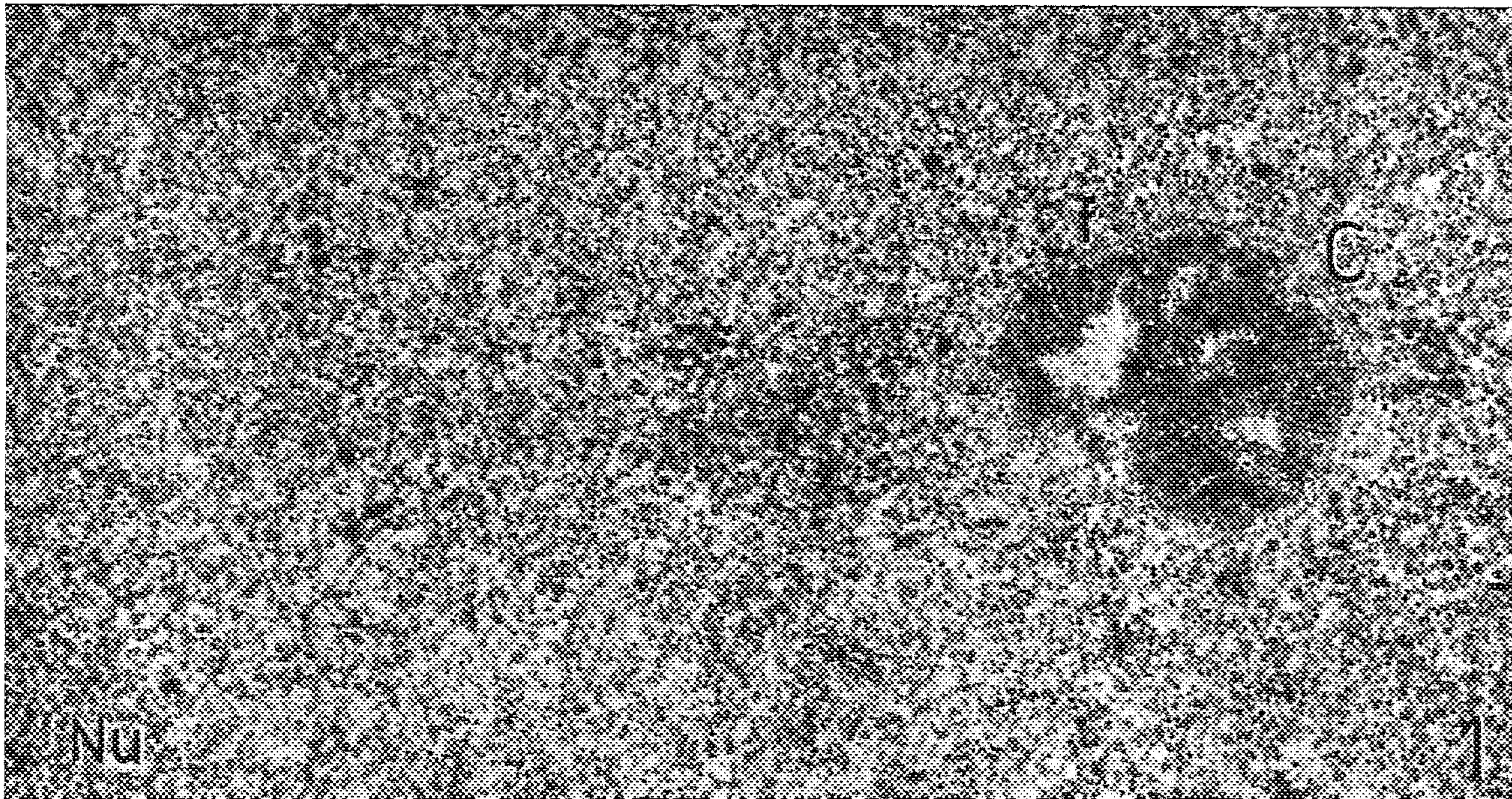
CYTOLOGIE. — *Morphologie et organisation de constituants nucléaires dans le cas d'un carcinome rénal de la Souris.* Note (*) de M. **Albert Claude**, présentée par M. Robert Courrier.

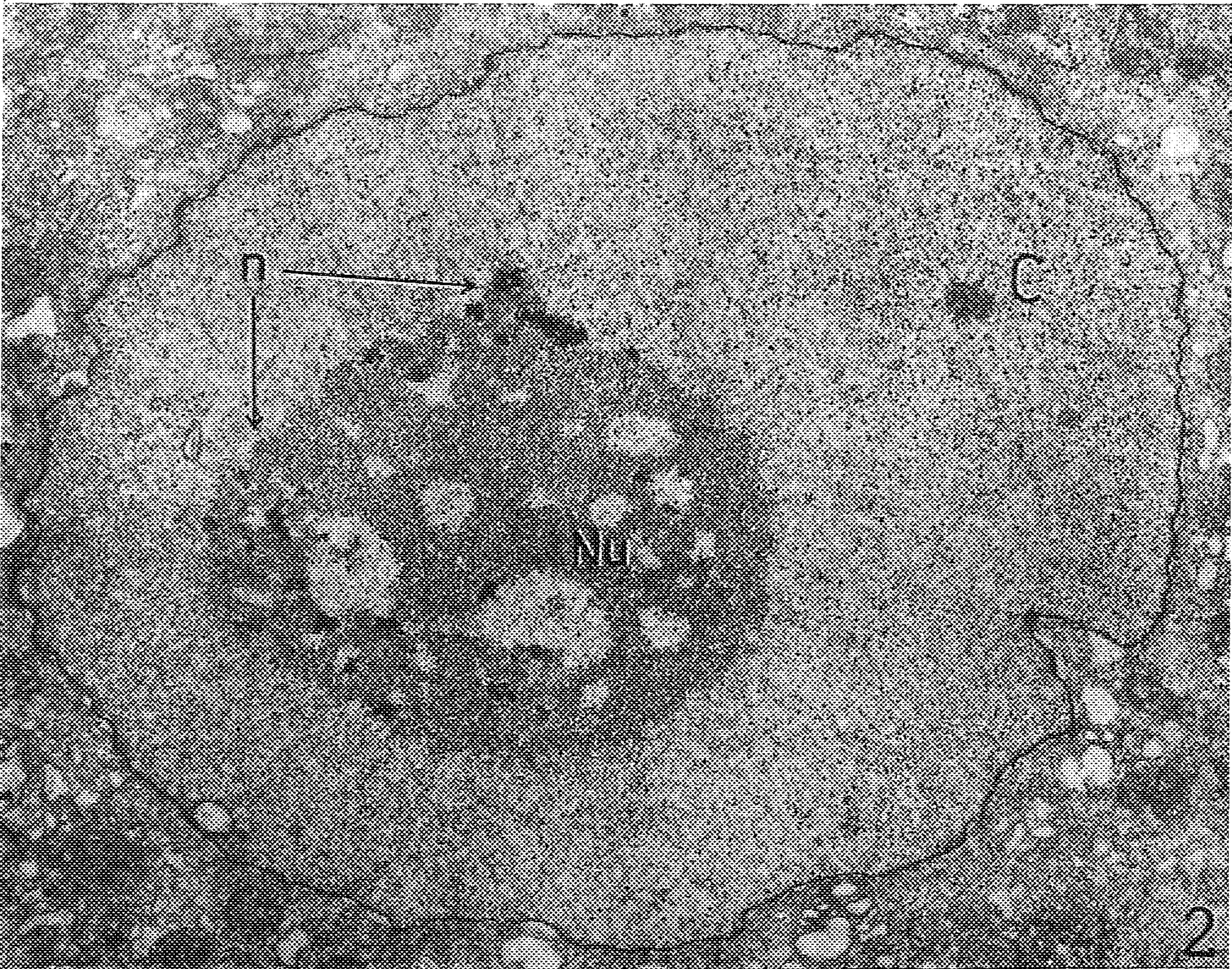
Deux types d'inclusions sont mis en évidence : *a.* de larges inclusions sous forme de réseaux et *b.* des formations paranucléolaires plus petites et plus denses. Des chromosomes en télophase et des formations présumées correspondre aux centromères se présentent sous forme de grains ou filaments respectivement de 125 à 150 Å et de 250 à 300 Å de diamètres moyens. Les relations entre ces diverses formations sont discutées.

Des études récentes par microscopie électronique ([1]), ([2]) ont mis en évidence des inclusions structurées caractéristiques dans de nombreux noyaux de cellules d'un carcinome rénal transplantable, apparu dans une sous-lignée de souris de souche Bagg Albino C ([3]). Étant donné la morphologie de ces inclusions ainsi que leur disposition dans le noyau il a été suggéré que ces formations, qui se présentent sous l'aspect de réseaux à trame irrégulièrement orientée, sont apparentées aux chromosomes et constituent soit des chromosomes d'une récente mitose et incomplètement dispersés, soit une association de composants chromosomiques modifiés. Ces inclusions nucléaires d'un premier type sont illustrées sur les figures 1 et 3, et sont décrites plus amplement dans les légendes de ces figures.

L'objet de la présente Note est de décrire un second type d'inclusions, de présence presque constante dans les noyaux étudiés, et qui se distinguent des premières par leurs dimensions moindres, leur texture, et leur différente localisation dans le noyau : 1° les inclusions du second type s'observent habituellement en étroite association avec le nucléole, à la périphérie de celui-ci, soit au niveau d'espaces clairs qui occupent fréquemment la masse nucléolaire : les formations du second type, dans leur disposition paranucléolaire, apparaissent clairement sur la figure 2 (*n*) et dans les régions occupées par les deux masses nucléolaires (Nu) illustrées sur la figure 3 (*n*); 2° en ce qui concerne leur structure fine les formations paranucléolaires paraissent constituées soit de grains, soit de courts filaments, plus massifs que les autres éléments constitutifs du noyau : approximativement deux à trois fois le diamètre des éléments qui composent le nucléole, ou les filaments des réseaux; 3° à plus fort grossissement, il est possible de constater que certains filaments des formations paranucléolaires se continuent dans les éléments plus fins du nucléole (*fig.* 2, 3 et 5). Les observations qui précèdent suggèrent que les rapports entre les formations paranucléolaires et le nucléole ne sont pas de simple contiguïté.

L'étude des phénomènes de la division cellulaire indique que le nucléole disparaît au cours de la mitose, pour se reformer par la suite, et les observations récentes au microscope électronique semblent le confirmer ([4]), ([5]). Dans le cadre de la présente étude il paraît intéressant de rechercher s'il


C
Nu
1


n
C
Nu
2

*

EXPLICATIONS DES FIGURES.

Le matériel illustré (*fig.* 1 à 7) représente des cellules d'un carcinome rénal de la souris; fixation dans une solution aqueuse de tétroxide d'osmium à 1 %; inclusion au méthacrylate; colorations à l'acide phosphotungstique ou à l'hydroxyde de plomb; les micrographies ont été faites à l'aide d'un microscope électronique RCA, modèle EMU-2 C, muni d'un compensateur et du système de centrage d'aperture Canalco.

PLANCHE I.

Fig. 1. — La micrographie représente une portion de noyau d'une cellule; cette région contient une inclusion structurée (C) semblable à celles qui ont déjà été décrites [1], [2]; elle se présente sous forme d'un réseau composé d'éléments orientés en spirale autour d'un centre généralement moins dense que le corps de l'inclusion, ou que le nucléoplasme. La configuration de ces corps nucléaires pourrait s'expliquer si on les conçoit constitués de faisceaux de filaments parallèles enroulés et vus, suivant l'angle de coupe, en section oblique (*fig.* 1, C), tangentielle [*fig.* 3, C (*p*)], ou transversale [*fig.* 3, C (*t*)]. A la périphérie de ces inclusions, notamment sur la figure 1, certains de ces filaments se présentent sous forme de boucles (C, *f*), tandis que d'autres se prolongent dans le nucléoplasme voisin; ils ressemblent alors, en structure fine, diamètre moyen et densité, aux innombrables filaments qui occupent l'ensemble de la masse nucléaire prorement dite. Dans certaines régions (centre de la figure 1) des formations constituées d'éléments plus épais ressemblent à des formations illustrées sur la figure 2.

(G × 9 000, agrandi à × 56 000.)

Figure 2. — Noyau en interphase; le matériel nucléaire proprement dit est dispersé d'une manière homogène, à l'exception d'une concentration (C), qui pourrait correspondre aux formations du premier type (*fig.* 1 et 3); en de nombreux endroits le matériel nucléaire se présente sous forme de fins filaments sinueux et plus ou moins longs.

La masse nucléaire centrale (Nu) est un nucléole; les plages plus claires qui occupent celui-ci présentent une texture qui ressemble à celle du nucléoplasme, mais relativement moins dense. Des formations sombres (*n*) qui semblent associées au nucléole se distinguent par les caractéristiques suivantes : 1, ces masses sont de faibles dimensions, par rapport à celles du nucléole; 2, elles se disposent généralement à la périphérie du nucléole, ou à la limite entre la substance du nucléole et les plages claires de celui-ci; 3, ces formations paranucléolaires paraissent être constituées de grains ou de tronçons de filaments épais plus chargés de substance, et qui donnent en certains endroits l'apparence d'être jumelés; 4, ces formations intermédiaires entre le nucléole et le nucléoplasme semblent se continuer de part et d'autre par des filaments plus minces dans ces deux régions. La possibilité d'une parenté entre ces formations paranucléolaires et des formations similaires, présentes au cours de la mitose (*fig.* 4, *m*) est envisagée.

(G × 7 350, agrandi à × 27 500.)

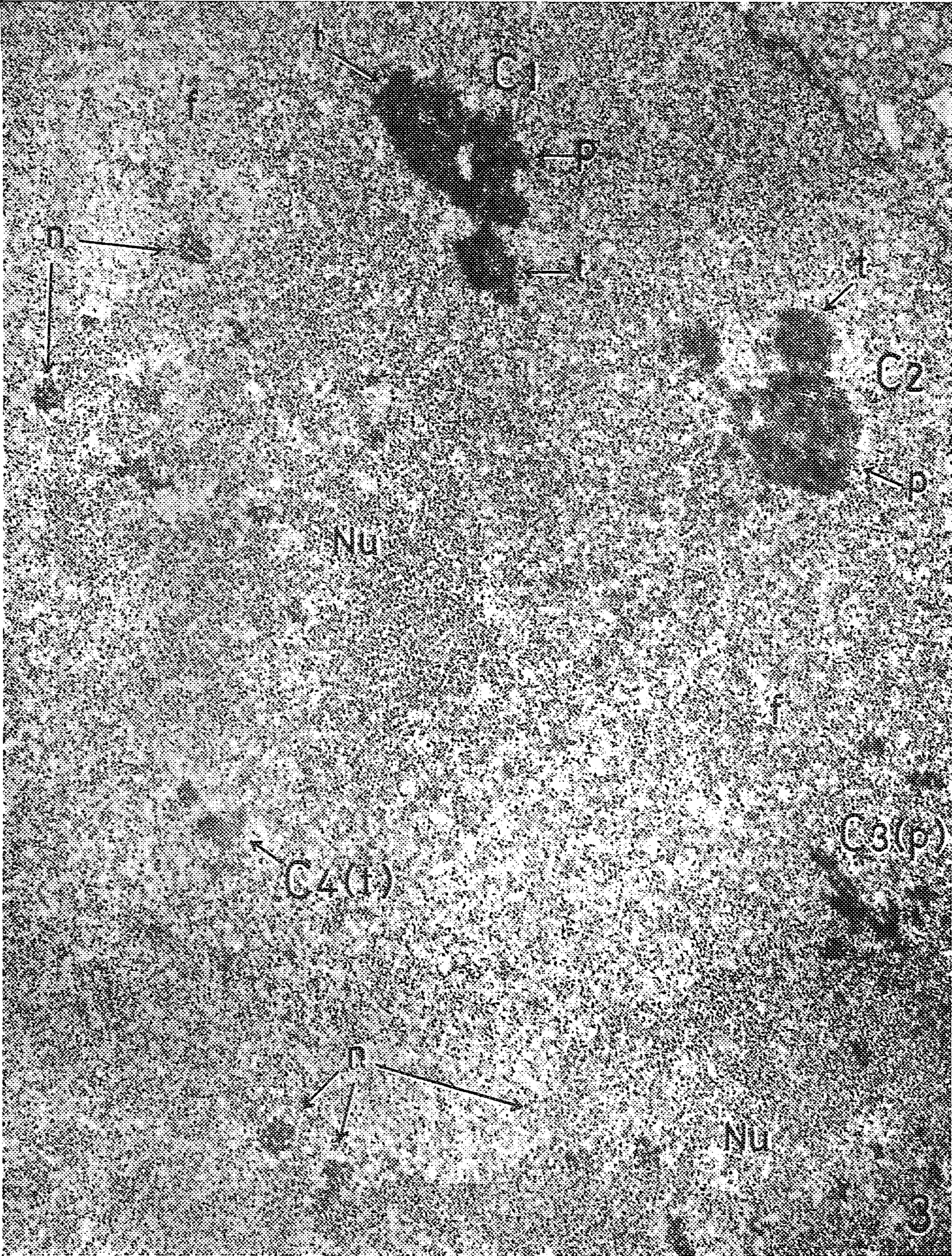

t
C1
f
P
n
t
t
C2
p
Nu
f
C3(p)
C4(i)
n
Nu
3

PLANCHE II.

Fig. 3. — Portion de noyau en interphase; une partie de la membrane nucléaire est visible au coin supérieur droit.

Dans cette portion du noyau, quatre types de structures peuvent être distinguées : 1, le nucléoplasme, constitué de fins filaments sinueux, et à densité variable le long de leur parcours; 2, de larges inclusions nucléaires (C, 1 à 4), sous forme de réseaux qui se présentent, en certaines de leurs parties, en coupes tangentielles (*p*), ou transversales (*t*); habituellement, ces masses nucléaires se trouvent situées à quelque distance de la membrane nucléaire, sur un cercle concentrique à celle-ci, et extérieures aux nucléoles; 3, deux larges masses (Nu) d'aspect plus régulier que le nucléoplasme, et qui correspondent à deux régions nucléolaires; 4, des formations (*n*) à trame plus dense et plus épaisse que les autres constituants du noyau, et situées à la périphérie des nucléoles, ou au voisinage des plages claires de ceux-ci. La constitution de ces diverses structures a été discutée dans le texte et la légende des figures 1 et 2.

(G × 5 200, agrandi à × 37 000.)

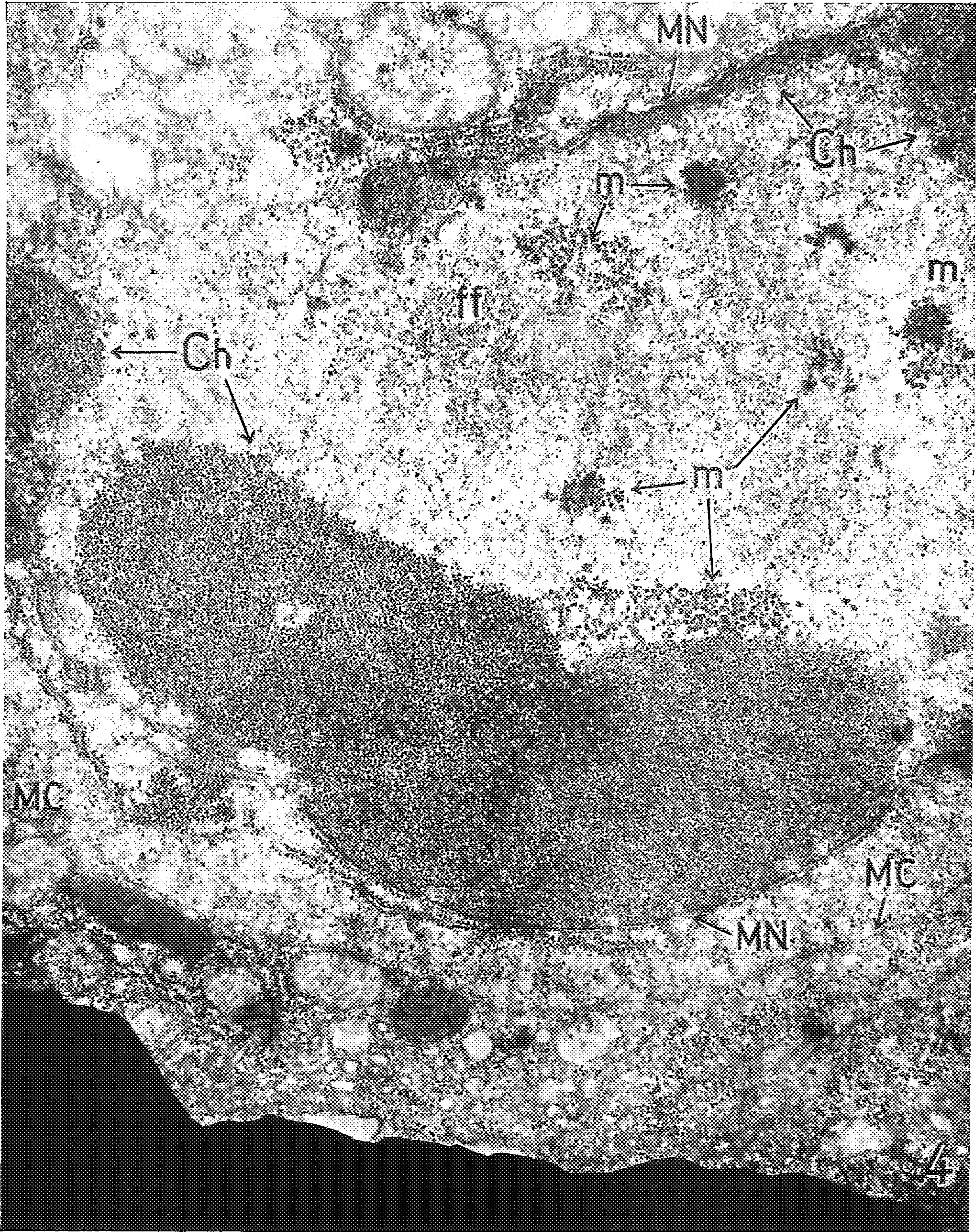

MN
Ch
m
m
ff
Ch
m
MC
MC
MN
4

PLANCHE III.

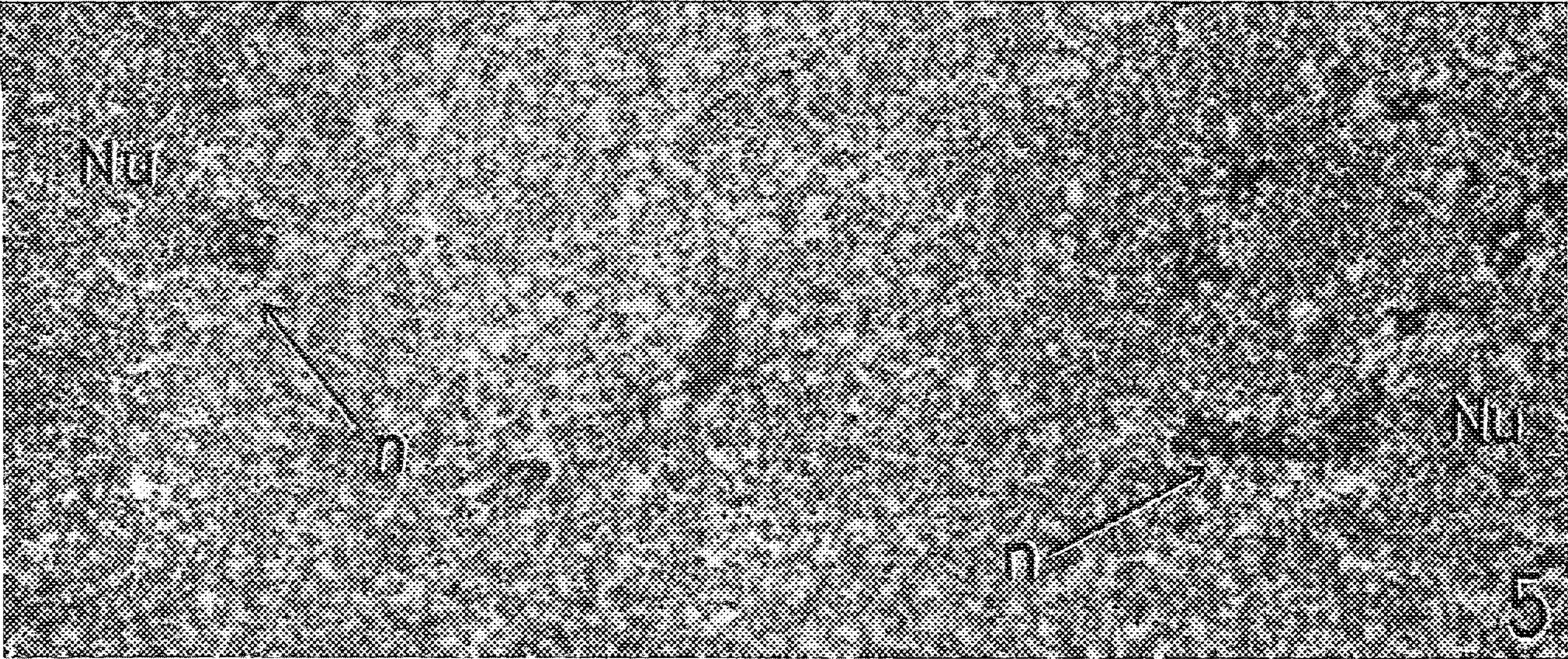
Fig. 4. — Portion de cellule fixée à la fin de la mitose (télophase), lorsque les chromosomes sont rassemblés au sommet du fuseau et à proximité de la région centriolaire. A la partie inférieure de la figure on peut suivre le profil incurvé de la membrane cellulaire (MC) qui limite la région étudiée vers le bas. L'angle supérieur gauche, montrant quelques mitochondries, illustre une portion du cytoplasme de la cellule en mitose. L'examen de la micrographie indique que le plan de coupe passe à travers la cellule d'une manière à peu près perpendiculaire à l'orientation du fuseau. Les masses les plus importantes et de haute densité (Ch) représentent des sections transversales de chromosomes. La fine structure de ceux-ci a été exposée dans le texte. La masse la plus importante, qui occupe presque toute la largeur de la figure, représente soit deux chromosomes très voisins dont l'interpénétration a effacé les limites, soit deux bras d'un même chromosome, sectionnés à un niveau proche de la courbure. La face inférieure de cette masse chromosomique se trouve bordée d'une manière intime, sur une partie de son étendue, par une double lamelle (MN), indiquant que la reconstitution de l'enveloppe nucléaire a été réalisée en cet endroit; la similitude entre cette nouvelle enveloppe et les éléments voisins du réticulum endoplasmique est évidente (4). Les faces externes des deux autres masses chromosomiques (*à gauche*, et à la partie supérieure droite de la micrographie) sont également pourvues d'une double membrane de même nature. Une affinité paraît exister entre les chromosomes et la face interne de la future membrane nucléaire, comme l'indique l'étalement de matériel chromosomique (*en haut* de la figure 4) au contact de la double membrane, résultant dans une disposition périphérique des éléments des chromosomes. Il faut noter, d'autre part, que la face des chromosomes orientée vers la région destinée à devenir le centre du noyau reste libre et dépourvue de membranes.

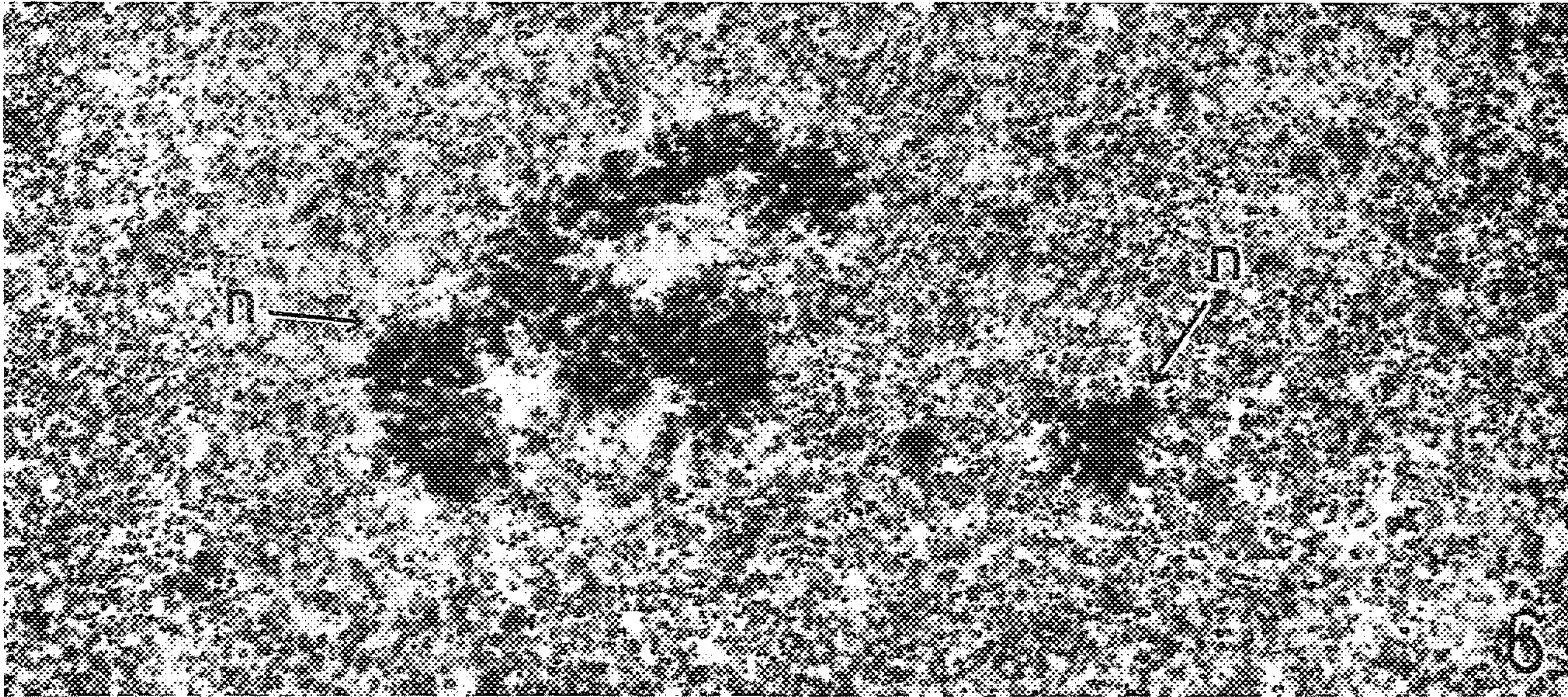
La région de la figure délimitée par les chromosomes contient huit formations (*m* et flèches), d'apparence granulaire, dont la fine structure a été discutée dans le texte. Il est suggéré que ces formations correspondent aux régions des chromosomes connues sous le nom de centromères.

Les trois formations (*m*) proches de la paroi nucléaire supérieure, dont l'une à l'angle de celle-ci et du chromosome, semblent en contact avec des régions d'apparence fibrillaire qui s'irradient en éventail vers le bas (notamment au centre, à droite de la marque *ff*) et qui sont interprétées comme des vestiges de l'appareil fusorial.

(G × 7 350, agrandi à × 33 000.)

PLANCHE IV.





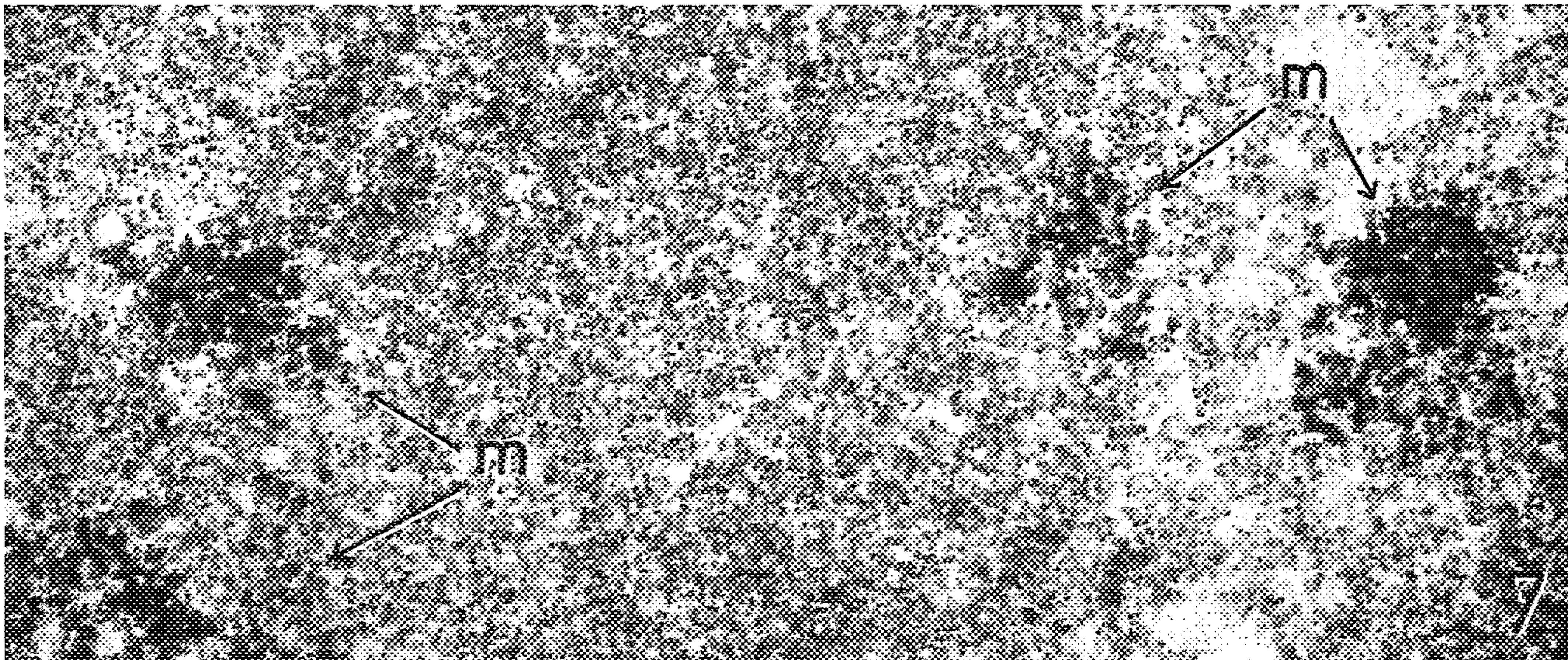


Planche IV.

Fig. 5. — Portion d'un noyau en interphase. *A gauche et à droite*, deux masses nucléolaires (Nu); *à gauche*, aspect caractéristique de formations paranucléolaires (*n*) en forme de bourgeon, et en relation avec le nucléole par la base; cette disposition semble être le résultat de la formation de boucles épaisses, à la surface du nucléole; *à droite*, un corps paranucléolaire (*n*), d'apparence orientée.

(G × 5 200, agrandi à × 36 000.)

Fig. 6 et 7. — Formation paranucléolaire (*n*) d'un noyau en interphase (*fig.* 6), et chromomères [*fig.* 7 (*m*)] de la figure 4, approximativement de même importance, et amenés au même grossissement (G × 66 000), afin de comparer la morphologie de ces deux types d'inclusions.

existe des éléments correspondant aux formations paranucléolaires, ou morphologiquement semblables, dans les mêmes cellules en voie de division, et en particulier au moment où le noyau se reconstitue.

La figure 4 représente une cellule fixée à la fin de la mitose (telophase), c'est-à-dire au moment où les chromosomes se rassemblent au sommet du fuseau et à proximité de la région centriolaire correspondante. L'examen de la micrographie indique que le plan de coupe passe à travers la cellule d'une manière à peu près perpendiculaire à l'orientation du fuseau, non loin du sommet de la figure mitotique, sectionnant ainsi le corps des chromosomes à peu près à angle droit. Les masses les plus larges et les plus denses représentent des sections transversales de chromosomes (Ch) qui apparaissent constitués, d'une manière homogène, de sections et de profils de fins filaments de 125 à 150 Å de diamètre. L'apparence granulaire est renforcée par le fait que ceux-ci présentent une alternance de régions denses séparées par des espaces clairs. Ces fins filaments chromosomiques suivent un cours très sinueux; dans les limites des présentes observations ils paraissent constituer des composants élémentaires des chromosomes de la microscopie classique. Une affinité paraît exister entre les chromosomes et la face interne de la future enveloppe nucléaire (MN), comme l'indique aussi l'étalement de matériel chromosomique (*en haut* de la figure 4) au contact de la double membrane.

Il est à noter d'autre part, que la face des chromosomes orientée vers la région destinée à devenir le centre du noyau reste nue et libre de membranes.

La région de la figure 4 délimitée par les chromosomes contient huit formations (*m* et flèches) qui ont pour caractère commun d'être composées d'éléments ayant l'apparence de grains ou de tronçons de filaments plus denses et plus épais (250 à 300 Å de diamètre) que les éléments constitutifs des chromosomes voisins. L'une de ces formations s'étale sur une partie de la masse chromosomique principale : un examen à plus fort grossissement montre que certains des éléments épais se prolongent dans les filaments plus minces du chromosome auquel ils semblent ainsi être rattachés. Les trois formations supérieures, dont l'une située à l'angle du chromosome, semblent en contact avec des régions d'apparence fibrillaire (notamment à droite de la marque *ff*) et qui, dans les circonstances présentes, sont interprétées comme représentant des vestiges de l'appareil fusorial. L'ensemble des observations qui précèdent permettent de suggérer que les formations (*m*) qui viennent d'être décrites correspondent aux régions des chromosomes connues sous le nom de chromomères ([6]), ([7]), et par l'intermédiaire ou à l'intervention desquelles les chromosomes s'attachent aux fibres fusoriales.

Dans la situation présente, les centromères occupent une position centrale par rapport aux chromosomes. S'ils subsistent dans les noyaux en interphase, on pourrait en conséquence les rechercher dans les zones centrales du noyau. A ce sujet il est intéressant de comparer la figure 4 avec la

figure 2 qui montre un noyau en interphase, à chromatine presque uniformément dispersée, et muni d'un nucléole. Cette confrontation conduit à l'hypothèse, basée sur les aspects morphologiques, de la possibilité de relations ou d'identité entre les centromères, et les formations paranucléolaires des noyaux en interphase. Les figures 6 (formation paranucléolaire d'un noyau en interphase) et 7 (chromomères de la figure 4) permettent une comparaison de ces deux types de formations, ramenées à un même grossissement.

Des inclusions denses d'aspects divers ont été signalées dans les noyaux de cellules tumorales ([8]) ou de cellules hébergeant des virus en développement, mais leur nature n'a pas pu être élucidée. Dans le cas où il s'avérerait que les formations nucléaires et paranucléolaires mises en évidence dans les noyaux des cellules d'une tumeur rénale sont le résultat de l'état pathologique de celles-ci, il n'est cependant pas exclu que de telles anomalies, si elles ne sont pas trop grossières, puissent procurer des informations utiles sur la constitution et l'organisation des constituants nucléaires normaux.

(*) Séance du 12 juin 1961.

([1]) A. Claude, *Comptes rendus du* x[e] *Congrès international de Biologie cellulaire*, 2, Paris, 4-9 septembre 1960; *Pathologie et Biologie*, 9, 1961, p. 933.

([2]) A. Claude, *J. Ultrastructure Research* (sous presse).

([3]) A. Claude, *Revue franç. Études Cliniques et Biologiques*, 3, 1958, p. 261.

([4]) K. R. Porter et R. D. Machado, *J. Biophysic. and Biochem. Cytol.*, 7, 1960, p. 167.

([5]) L. E. Roth, S. W. Obetz et E. W. Daniels, *J. Biophysic and Biochem. Cytol.*, 8, 1960, p. 207.

([6]) B. P. Kaufmann, H. Gay et M. R. Mc Donald, *International Review of Cytology*, 9, 1960, p. 77.

([7]) W. Bernhard et E. de Harven, *IV*[e] *Congrès international de Microscopie électronique*, 2, 1960, p. 217.

([8]) F. Haguenau, *Symposium on Phenomena of the Tumor Viruses* (*J. Nat. Cancer Inst., Monograph*, n° 4, 1960, p. 211).

(Laboratoire de Cytologie et de Cancérologie expérimentale, Université Libre de Bruxelles, Belgique.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Hormones stéroïdes et biosynthèse des mucopolysaccharides chez le Rat carencé en vitamine A : action de la progestérone* in vitro. Note (*) de MM. **René Grangaud** et **Marc Nicol**, présentée par M. Robert Courrier.

La progestérone provoque une importante augmentation de la biosynthèse *in vitro* des mucopolysaccharides par le côlon de rat carencé en vitamine A. Dans les conditions expérimentales qui ont été précisées, cette augmentation est égale ou supérieure à celle obtenue avec la vitamine elle-même.

Les recherches sur le rôle de la vitamine A dans le métabolisme général ont récemment révélé deux fonctions distinctes du biocatalyseur. D'une part, la vitamine intervient dans la biogenèse des hormones stéroïdes ([1]), ([2]), en particulier dans la transformation de la prégnénolone en progestérone ([3]). D'autre part, elle catalyse spécifiquement la biosynthèse des mucopolysaccharides (MPS) ([4]), ([5]), ([6]).

Bien qu'une relation entre ces deux fonctions ne soit pas directement explicite, une telle éventualité ne saurait être *a priori* écartée. Cette hypothèse est au contraire suggérée par le fait que, chez la Ratte carencée en vitamine A, la progestérone protège l'épithélium vaginal. Les expériences entreprises ont donc eu pour but de rechercher si l'hormone ne serait pas susceptible d'exercer sur la biosynthèse des mucopolysaccharides une action comparable à celle de la vitamine A et d'assumer à cet égard une certaine vicariance.

Le schéma général des expériences entreprises est le suivant : des segments de côlon de rat carencé en vitamine A sont placés dans un milieu d'incubation renfermant du sulfate de sodium marqué avec ^{35}S et contenant, ou non, soit de la vitamine A, soit de la progestérone. Les mucopolysaccharides sont séparés par chromatographie sur papier; l'intensité de leur synthèse est déterminée par la mesure de la radioactivité.

Protocoles expérimentaux. — Des rats Wistar, âgés de 25 à 30 jours, et pesant exactement 32 g sont sevrés et reçoivent chaque jour *ad libitum* le régime synthétique exempt d'activité vitaminique A ([1]), de l'eau de boisson et du papier filtre. Après 40 jours, la stabilité de poids étant atteinte, les animaux sont sacrifiés par décapitation. Leur côlon, rapidement prélevé, est ouvert sur toute sa longueur et lavé dans du sérum physiologique glacé. Des sections transversales de 5 mm de longueur environ sont réparties dans des fioles d'incubation : chaque fiole reçoit quatre de ces fragments correspondant aux différentes régions, de façon à réaliser dans chacune un échantillonnage topographiquement homogène. Un même colon permet de pratiquer trois incubations de 150 à 200 mg d'organe.

Le milieu d'incubation ([4]) se compose de :

— 2 ml de tampon phosphate de Krebs-Ringer 0,01 M à pH 7,3; selon [4];

— 0,1 ml d'une solution sans entraîneur de $Na_2{}^{35}SO_4$ 1 mC/ml);
— 8 mg de glucose.

Il est éventuellement complété avec :
— soit 10 μg d'acétate de vitamine A ([7]);
— soit 100 μg de progestérone ([7]).

Dans chaque expérience, afin d'éliminer l'interférence de variations individuelles, l'action de la vitamine A et celle de la progestérone sont étudiées parallèlement sur des fragments de côlon *d'un même animal*. Les incubations sont conduites simultanément à 37°C, avec agitation rotative permanente pendant 90 mn. Dans le liquide décanté, les MPS sont séparés et lavés selon ([4]), puis dissous dans 1 ml d'eau distillée. On ajoute 1 ml d'une solution d'acide trichloracétique à 8 % et on laisse reposer 30 mn.

Après centrifugation, le liquide limpide surnageant qui contient notamment en solution les MPS et du sulfate radioactif libre, est séparé, et les MPS sont purifiés par chromatographie descendante sur papiers Whatman n° 1. Le développement est effectué avec un mélange de 2 vol de solution d'acétate d'ammonium 1 M et de 5 vol d'éthanol. Les MPS n'étant pas entraînés, la séparation entre les zones radioactives est satisfaisante après un développement de 48 h. La radioactivité est déterminée au niveau des taches correspondantes et exprimée en nombre de coups par minute et par milligramme d'organe frais.

Résultats. — Une première série d'expériences (tableau I) a permis de vérifier que les lésions carentielles n'avaient pas atteint un stade d'irréversibilité et que la vitamine A manifestait effectivement une action bénéfique.

TABLEAU I.

Action de la vitamine A sur la synthèse des MPS.

	Activité en coups par minute par milligramme de tissu frais.	
Expériences.	Sans vitamine A.	Avec vitamine A.
1	180	312
2	341	555
3	190	380
4	284	345
5	164	224

Dans une deuxième série d'expériences, l'activité de la progestérone a ensuite été comparée à celle de la vitamine A (tableau II).

Discussion. — La vitamine A ajoutée au milieu d'incubation des segments de côlon de rats carencés augmente la biosynthèse des mucopolysaccharides : ce résultat est en accord avec ceux antérieurement rapportés par Wolf et coll. ([4]), ([5]), ([6]).

La progestérone substituée à la vitamine A provoque, elle aussi, une notable augmentation de l'incorporation du ^{35}S dans la molécule de MPS,

augmentation qui dans les conditions de ces expériences est le plus souvent supérieure à celle obtenue avec la vitamine A elle-même. On ne peut manquer de comparer cet effet à l'action que l'hormone exerce au cours de la carence en vitamine A et qui se manifeste essentiellement par un empêchement ou une suppression de la colpokératose. Cette activité hormonale est également à rapprocher de celle de certains androgènes sur la biosynthèse de la matrice protéique des os [Kowalewski, 1958 (8)].

TABLEAU II.

Comparaison des activités de la progestérone et de la vitamine A sur la synthèse des MPS.

	Activité en coups par minute par milligramme de tissu frais.		
Expériences.	Sans vitamine A ni progestérone	Avec vitamine A.	Avec progestérone.
1	630	770	763
2	164	285	383
3	226	254	520
4	140	218	260
5	249	375	484

Quoi qu'il en soit, le rôle de la progestérone dans la synthèse *in vitro* des mucopolysaccharides par le côlon de rat carencé en vitamine A ne peut être mis en doute. Le mécanisme de cette action vicariante de celle de la vitamine A demeure cependant d'interprétation difficile : les expériences de Wolf et coll. sur une préparation enzymatique purifiée conduisent en effet à attribuer à cet égard à la vitamine A une fonction spécifique.

Conclusion. — La progestérone provoque une augmentation marquée de la biosynthèse des mucopolysaccharides par le côlon de rat carencé en vitamine A. Dans les conditions expérimentales qui ont été précisées, cette augmentation est égale ou supérieure à celle obtenue avec la vitamine elle-même.

(*) Séance du 12 juin 1961.

(1) R. GRANGAUD et Mme TH. CONQUY, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3274.
(2) R. GRANGAUD et Mme TH. CONQUY, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1230.
(3) R. GRANGAUD, Mme TH. CONQUY et M. NICOL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 931.
(4) G. WOLF et P. T. VARANDANI, *Biochim. Biophys. Acta*, 43, 1960, p. 501.
(5) G. WOLF, P. T. VARANDANI et B. CONNOR JOHNSON, *Biochim. Biophys. Acta*, 46, 1961, p. 59.
(6) P. T. VARANDANI, G. WOLF et B. CONNOR JOHNSON, *Biochim. Biophys. Res. Comm.*, 3, no 1, 1960, p. 97.
(7) Vitamine A et progestérone sont dispersées dans 0,1 ml d'un milieu tamponné selon (4). Le même volume du véhicule est ajouté aux échantillons témoins.
(8) K. KOWALEWSKI, *Endocrinology*, 63, 1958, p. 759.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine et Pharmacie d'Alger.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude de l'activité gonadotrope du lobe antérieur de l'hypophyse chez des rats en œstrus permanent résultant de lésions hypothalamiques.* Note (*) de M. **Léon Desclin**, Mme **Jacques Flament**, née **Jacqueline Durand** et M. **Willy Gepts** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Il y a quelques années, l'un d'entre nous, étudiant l'œstrus permanent provoqué par la lumière chez le Rat, observait que les transformations ovariennes classiquement décrites dans cet état pathologique (absence de corps jaunes, présence de follicules de grande taille et de kystes folliculaires), ne s'observaient pas dans l'ovaire lorsque celui-ci est transplanté dans la rate. Le greffon splénique, un mois après la transplantation, est intensément lutéinisé malgré un éclairage permanent jour et nuit pendant toute la durée de l'expérience. L'absence de libération du L. H., hormone de lusémination, résultant de l'action de la lumière paraissait donc liée à la présence d'œstrogène circulant.

Nous nous sommes demandé ce qu'il adviendrait de l'ovaire transplanté dans la rate chez des animaux en œstrus permanent résultant de lésions de l'hypothalamus. Nous avons également étudié, chez de tels animaux, l'hypertrophie compensatrice de l'ovaire après castration unilatérale.

Nous avons utilisé, pour localiser nos lésions, un appareil stéréotaxique de Krieg-Johnson. Les lésions électrolytiques sont produites par un courant continu de 3 mA pendant 30 s. Deux types de lésions ont été réalisés : les unes au voisinage de la région suprachiasmatique correspondant à la localisation classique utilisée par d'autres (Hillarp, Greer, etc.) pour provoquer l'œstrus permanent, les autres plus postérieures que nous pratiquons dans le but d'obtenir de l'obésité mais qui ont entraîné dans un certain nombre de cas un état persistant d'œstrus.

Parmi les vingt-trois rats en œstrus permanent qui ont servi dans les expériences rapportées ici, six provenaient d'animaux de ce dernier groupe. Tous ces rats faisaient, avant l'intervention, des cycles réguliers. Les animaux pesaient au début de l'expérience de 180 à 220 g.

Après un mois d'œstrus permanent, deux types d'expériences ont été réalisées comportant trois groupes d'animaux :

1° Seize rats dont les six déjà mentionnés et opérés plus postérieurement subissent l'ablation des deux ovaires. L'un sert de contrôle, l'autre est transplanté dans la rate. Les animaux sont sacrifiés un mois plus tard.

2° Sept rats en œstrus permanent depuis un mois subissent une ovariectomie unilatérale. Les ovaires soigneusement disséqués sont fixés avec le milieu de Bouin pour être pesés 24 h plus tard. Un mois après la castration

unilatérale les animaux sont sacrifiés. On prélève le second ovaire qui est pesé dans les mêmes conditions.

3° Six rats normaux cycliques de même poids subissent une ovariectomie unilatérale. Les ovaires sont disséqués et fixés pour être pesés comme ci-dessus. Un mois après la castration unilatérale, le second ovaire est prélevé afin d'apprécier le degré d'hypertrophie compensatrice. Les ovaires et le tractus génital ont été colorés par le mélange trichrome de Masson. Les hypophyses ont été traitées par la coloration Azan de Heidenhain. Les coupes frontales sériées de l'hypothalamus ont été colorées, soit à l'hématoxyline à l'alun de chrome de Gomori ou au Luxol « fast blue » de Kluever.

Résultats. — Les lésions sont bien localisées dans l'hypothalamus antérieur et généralement de petites dimensions si on les compare à celles illustrées dans la littérature. Elles intéressent le plus souvent l'aire préoptique et l'aire suprachiasmatique ou l'aire hypothalamique antérieure (pour la nomenclature, *cf.* Krieg, 1932). Chez les six rats opérés plus postérieurement, la région des noyaux ventro-médians ou des dorso-médians est atteinte. Les noyaux arciformes sont toujours respectés.

Les ovaires prélevés au début de l'expérience sont nettement plus petits que ceux des témoins normaux 19,4 mg $\pm$ 1,57 contre 27,1 mg $\pm$ 1,30 chez les contrôles. La différence est nettement significative. Ils sont complètement dépourvus de corps jaunes ou, tout à fait exceptionnellement, présentent des corps jaunes en voie de régression. Ils montrent par contre des follicules de de Graaf de grande taille, normaux ou kystiques et une interstitielle abondante.

Dans le premier groupe expérimental, les greffons intraspléniques sont régulièrement retrouvés chez tous les animaux. Ils sont néanmoins plus petits (d'après l'expérience résultant de recherches antérieures de l'un de nous) que des greffons pratiqués chez des normaux. Beaucoup montrent de nombreux corps jaunes. Tous sont lutéinisés à des degrés divers. Les hypophyses de ces animaux présentent de très nombreuses basophiles hypertrophiées ayant l'aspect de cellules de castration.

Dans le second groupe expérimental, l'ovaire prélevé un mois après la castration unilatérale est nettement augmenté. Il l'est également, comme on pouvait s'y attendre, dans le troisième groupe. Dans ce dernier, son poids est passé de 27,1 mg $\pm$ 1,3 à 42,8 mg $\pm$ 2,26, augmentation correspondant à 58 %. Cependant, dans le groupe des animaux opérés il passe de 19,4 mg $\pm$ 1,57 à 31,2 mg $\pm$ 3,1 représentant un accroissement de poids de 60 %.

Ce dernier résultat est en opposition avec les observations de Flerko qui, dans des expériences analogues n'observe pas d'hypertrophie compensatrice chez les animaux à lésions hypothalamiques.

Conclusions. — Nos lésions électrolytiques ont certainement lésé le mécanisme hypothalamique de libération rythmique du L. H. qui semble intervenir dans l'ovulation. Les animaux étaient en œstrus permanent

et leurs ovaires sont dépourvus de corps jaunes. On s'accorde à considérer que ce mécanisme est localisé dans la région préoptique ou suprachiasmatique et nos résultats sont en accord avec cette conception.

Les expériences du premier groupe montrent toutefois que, même en l'absence de ce mécanisme, les animaux réagissent à la privation œstrogénique par une libération indubitable de L. H. se traduisant par la lutéinisation de la greffe splénique. Ce résultat est en accord avec ceux très brièvement rapportés par Flerko.

Cette libération de L. H. ne semble donc pas liée à l'intégrité du mécanisme hypothalamique rythmique de l'ovulation et, si elle implique une localisation nerveuse, pourrait être rapportée à des noyaux plus postérieurement situés et peut-être aux noyaux arciformes dont on sait que l'excitation électrique déclenche une libération de L. H.

Nos recherches sont en accord avec celles de Taleisnik et Mc Cann (1961) qui observent après castration chez des rats en œstrus permanent une augmentation du contenu gonadotrope de l'hypophyse, celle-ci existe certainement chez nos animaux dont le lobe antérieur présente des images histologiques indubitables de castration. Toutefois, les auteurs américains n'ont pu mettre en évidence d'augmentation du L. H. dans le sang. La lutéinisation de la greffe splénique prouve cependant que du L. H. a certainement été libéré.

Nos résultats montrent également que l'œstrogène agit sur cette libération de L. H. par une sorte d'action en retour (feed back) et est capable de l'inhiber. Ils soulignent à nouveau la notion que nous avions déjà dégagée antérieurement de deux modes de libération du L. H. L'un est rythmique et correspond à l'ovulation, il est influencé par des excitants extéroceptifs comme la lumière; l'autre est continu, il n'est pas soumis aux excitants extéroceptifs et est déclenché par la chute des œstrogènes (Desclin, 1954). Il paraît probable que ces deux mécanismes ont des localisations différentes et nos résultats sont compatibles avec cette conception également défendue récemment par Barraclough (1961).

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) Travail fait avec l'appui du Fonds National de la Recherche scientifique médicale.

(2) C. A. Barraclough et R. Gorski, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 68.
(3) L. Desclin, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1953, p. 187.
(4) L. Desclin, *Ann. Endocrinol.*, 15, 1954, p. 1051.
(5) B. Flerko et V. Bardos, *Advanced abstracts 1st Inter. Congress Endocrin.*, Copenhagen, 1960, Session 1 *a*, n° 10.
(6) B. Flerko et V. Bardos, *Acta Endocrinol.*, 36, 1961, p. 180.
(7) M. A. Greer, *Endocrinology*, 53, 1953, p. 380.
(8) N. A. Hillarp, *Acta Endocrinol.*, 2, 1949, p. 11.
(9) W. J. S. Krieg, *J. comp. Neurol.*, 55, 1932, p. 19.
(10) S. Taleisnik et S. M. Mc Cann, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 263.

(*Fondation médicale Reine Élisabeth*
et *Service d'Anatomie pathologique*
de l'Hôpital universitaire Brugmann, Bruxelles.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action des autogreffes hypophysaires sur la parturition et l'équilibre hormonal du post-partum chez la Ratte.* Note (*) de M. **Jean-M. Meunier**, Mlle **Jacqueline Bousquet** et M. **Gaston Mayer**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez les rattes gravides dont l'hypophyse a été greffée dans le rein, l'accouchement est difficile et généralement retardé. L'administration d'ocytocine l'améliore. La mise-bas est suivie d'une montée laiteuse, mais la reprise du cycle ovarien et l'œstrus post-partum n'ont pas lieu.

L'accouchement et le post-partum réalisent des états hormonaux complexes [*cf.* R. Courrier (1); R. M. Reynolds (2)], caractérisés essentiellement par la reprise du cycle ovarien et la montée laiteuse. C'est ainsi que chez la Ratte, à la fin de la grossesse et à mesure que les fonctions placentaires s'épuisent, des follicules ovariens mûrissent; cette maturation aboutit, au cours des 48 h qui succèdent à la mise-bas, à une rupture folliculaire et à l'installation d'une nouvelle génération de corps jaunes, dits corps jaunes de lactation [M. Klein et G. Mayer (3)]. Ces phénomènes qui s'accompagnent des manifestations morphologiques et psychophysiologiques de l'œstrus sont l'œuvre des gonadotrophines hypophysaires FSH et LH. En même temps s'installe la sécrétion lactée dont la physiologie est régie essentiellement par la prolactine pituitaire responsable de la sécrétion mammaire, et par l'ocytocine provoquant la vidange des acini et des galactophores. Cette activité hypophysaire se manifeste au moment où disparaît l'équilibre hormonal de la grossesse, réglé pendant la gestation par l'activité endocrine du placenta.

On peut se demander quelle est l'évolution de la parturition et du post-partum ches des rattes dont l'hypophyse a été transplantée dans le rein. Dans ces conditions, on le sait, la posthypophyse involue et la préhypophyse est incapable de sécréter en quantité suffisante FSH et LH; mais elle élabore et libère de la prolactine (LTH) [*cf.* L. Desclin (4); J. W. Everett (5)].

Technique générale. — L'hypophysectomie et l'autogreffe de l'hypophyse ont été réalisées chez des rattes de souche Wistar, pesant de 130 à 200 g. L'opération a eu lieu, soit au 1er, soit au 12e jour de la grossesse, le 1er jour de la gravidité étant daté par la découverte du bouchon vaginal. Après l'opération, les rattes sont isolées et maintenues à température constante (27°C) et à un régime standard. A l'autopsie on vérifie la présence des greffons hypophysaires ainsi que l'absence de reliquats dans la selle turcique. Dans l'ensemble des animaux opérés, 28 rattes ont été retenues qui répondaient à ces conditions.

Résultats. — 1. *Hypophysectomie et autogreffe de l'hypophyse au* 12e *jour de la grossesse.* — Après l'ovoimplantation, le placenta prend le relais de l'hypophyse maternelle pour maintenir l'activité des corps jaunes et l'équi-

libre hormonal gravidique : à partir du 12e jour l'hypophysectomie est compatible avec l'évolution de la grossesse [*cf.* Courrier [1]]. Les rattes dont l'hypophyse a été greffée dans le rein à cette date restent gravides, mais toutes meurent avant la date de l'accouchement, vers le 20e jour. Les ovaires portent des corps jaunes florides. Il n'y a ni reprise du cycle ovarien, ni montée laiteuse.

2. *Hypophysectomie et autogreffe de l'hypophyse au 1er jour de la grossesse.* — Il est possible qu'une partie des résultats obtenus dans la série précédente soit imputable au fait que la période de remaniement de greffon, estimée à une dizaine de jours, n'est pas encore terminée vers le 20e jour. Pour répondre à cette objection, l'hypophysectomie et la greffe de l'hypophyse ont été faites au 1er jour de la grossesse; dans ces conditions les corps jaunes sont maintenus en activité, mais la nidation des œufs n'a pas lieu [*cf.* J. M. Meunier et G. Mayer [6]]. On la provoque en administrant aux rattes de l'œstradiol (benzoate), à la dose de 0,1 μg par jour, du 1er au 12e jour de la gravidité, c'est-à-dire jusqu'à ce que le placenta maintienne par ses propres moyens l'équilibre hormonal nécessaire à l'évolution de la gestation. Dans ces conditions, le greffon est âgé d'une vingtaine de jours au moment de la date présumée de l'accouchement.

Sur sept animaux, deux rattes sont mortes au 24e et au 26e jour de la grossesse, l'une sans accoucher (elle portait huit petits morts). Deux rattes ont accouché, l'une au 22e jour (quatre petits de 4,5 g dont un mort), l'autre au 28e jour (sept petits de 3,5 g plus ou moins macérés). Ces deux animaux ont été sacrifiés 24 h après la mise-bas. Les autres animaux n'étaient pas gravides au moment de l'autopsie (au 21e jour). Chez tous les animaux les greffons étaient volumineux et très vascularisés. Les corps jaunes sont florides, particulièrement importants chez les animaux gravides. Dans aucun cas on n'observe de follicules en croissance; aucune rupture folliculaire n'a eu lieu; aucun nouveau corps jaune n'est apparu, comme c'est le cas chez les animaux normaux après l'accouchement. Chez les rattes gravides la muqueuse vaginale est restée de type gestatif et ne présente pas, comme en fin de grossesse normale, de prolifération de la couche basale de l'épithélium.

La glande mammaire est très développée chez les animaux gravides et présente une montée laiteuse abondante chez les animaux qui ont accouché. Chez les rattes non gravides elle est peu développée.

3. *Hypophysectomie, autogreffe de l'hypophyse au 1er jour de la grossesse et administration d'ocytocine en fin de gravidité.* — Les rattes de la série précédente présentaient d'importantes manifestations de dystocie; même chez les rattes qui accouchaient, la mise-bas durait très longtemps et les cornes utérines étaient flasques. La carence en ocytocine en était peut-être responsable.

Deux séries expérimentales ont été utilisées, suivant que les rattes ont été injectées d'ocytocine synthétique [7] ou d'extraits posthypophysaires

totaux ([8]), à la dose totale de 2 à 4 U. I., en débutant à la date présumée de l'accouchement (21e jour de la grossesse). L'administration d'ocytocine synthétique a déclenché l'accouchement dans 11 cas sur 12 et cinq mise-bas ont été complètes. En tout 61 petits ont été évacués, dont 11 vivants; quatre femelles sont mortes après l'accouchement; sept rattes ont été sacrifiées 48 h après la mise-bas. Les résultats ont été moins bons avec les extraits totaux.

Les ovaires des rattes sacrifiées 48 h après l'accouchement ne présentent ni maturation ni rupture folliculaire post-partum. Les corps jaunes de grossesse, sont toujours présents, la muqueuse vaginale est restée du type gestatif. Les glandes mammaires, très développées, sont le siège d'une abondante montée laiteuse.

En conclusion, il découle de ces expériences que l'hypophyse greffée dans le rein est capable de sécréter la prolactine nécessaire à la lactogenèse post-partum, mais qu'elle ne libère pas suffisamment d'hormone folliculo-stimulante et lutéinisante pour assurer après la mise-bas, la maturation et la rupture folliculaires, l'œstrus post-partum et l'installation dans l'ovaire de nouveaux corps jaunes.

(*) Séance du 5 juin 1961.

([1]) R. COURRIER, *Endocrinologie de la gestation*. Masson, Paris, 1945.
([2]) S. REYNOLDS, *Physiology of the uterus*, Hoeber, New York, 1949.
([3]) M. KLEIN et G. MAYER, *C. R. Soc. Phys. Biol. Arch. Phys. Biol.*, 18, 1944, p. 122.
([4]) L. DESCLIN, *Ann. Endocrinol.*, 11, 1950, p. 656.
([5]) J. W. EVERETT, *Endocrinology*, 54, 1954, p. 685.
([6]) J. M. MEUNIER et G. MAYER, *Bull. Soc. Roy. Belge de Gynec. et Obst.*, 30, 1960, p. 529.
([7]) Syntocinon.
([8]) Extraits posthypophysaires Choay.

(*Department of Anatomy, University of Birmingham* et *Laboratoire d'Anatomie générale et d'Histologie, Faculté de Médecine de Bordeaux.*)

BIOLOGIE. — *Technique pour le maniement et la conservation des faux bourdons en dehors de la ruche.* Note (*) de M. **Maurice Mathis**, présentée par M. Émile Roubaud.

La technique exposée permet de conserver les mâles à l'aide de jeunes abeilles qui les nettoient et les nourrissent.

Les mâles ou faux bourdons de l'*Apis mellifica* sont caractérisés par leur taille de beaucoup supérieure à celle de l'abeille ouvrière et par le fait qu'ils ne piquent jamais, ne possédant pas d'aiguillon. Dotés d'une langue très courte et dépourvus de brosses aux pattes postérieures, ils sont incapables d'élaborer le moindre travail au service de la ruche. En dépit de leurs muscles thoraciques particulièrement bien développés, ils volent rapidement avec la plus grande aisance, mais, en quelques minutes, semblent incapables de s'envoler et ne tardent pas à mourir.

En dépit de leur langue très courte, ils pourraient butiner le nectar exsudant abondamment de certaines fleurs, or jamais ils ne se posent sur une fleur quelconque et même sur quelque support que ce soit, dès qu'ils se sont envolés de la ruche aux heures chaudes de la journée.

Les faux bourdons sont définis par tous les apiculteurs comme des « *feignants* », des « *paresseux* », de véritables parasites de la ruche; 8 ou 10 d'entre eux étant suffisants pour permettre la fécondation d'une reine abeille vierge, au cours de son vol nuptial, on a mis au point les techniques les plus variées pour les capturer à leur retour à la ruche, dans des pièges. Ainsi claustrés au seuil de la colonie, ils ne tardent pas à mourir en quelques heures, de faim ou de froid.

Si l'on s'empare des mâles au moment où ils s'envolent de la ruche ou y reviennent et qu'on les mette dans des boîtes ou des cagettes grillagées (1), ils succombent en quelques heures. Si on leur donne du miel ou du sirop de sucre, ils s'engluent très rapidement et sont encore plus vite incapables de s'envoler.

A notre connaissance, aucune technique n'a jamais été publiée pour la conservation des mâles en dehors de la ruche. Nous ne parlons pas, bien entendu, des essaims ou des ruchettes, même les plus petites, peuplées de quelques milliers d'abeilles. Dans notre microruche (2) nous avons conservé des mâles vivants, dès 1940, chez notre Maître E. Roubaud à l'Institut Pasteur de Paris, mais préoccupé à l'époque par d'autres problèmes, nous n'avions pas insisté sur le sujet.

En 1960, Jean Rostand voulant étudier la conservation des spermatozoïdes de faux bourdons dans des milieux synthétiques (3) nous avons repris le problème et avons été étonné par la simplicité de sa solution.

Premières expériences. — Si l'on met quelques mâles capturés vivants à l'entrée d'une ruche, qu'ils sortent ou qu'ils y reviennent aux heures chaudes de la journée : 13 à 15 h dans la région parisienne [rucher de M. Lasalle à Charenton ([3])], nous avons été frappé par un premier fait : les mâles ne meurent pas de froid puisque la température, en juin-juillet, est aux environs de 20-25°C, mais ils semblent mourir mouillés par l'eau de condensation qui ruisselle sur eux. Cette eau doit provenir de leur respiration ou de leurs déjections. En ne capturant que des mâles qui reviennent à leur ruche, nous pouvions éliminer leurs déjections puisqu'ils les émettent à l'état liquide, en plein vol. La dissection des ampoules rectales qui se montraient vides de liquide confirmait notre opinion.

Si l'eau qui mouillait les mâles provenait de la condensation de l'air expiré, elle pouvait être facilement évaporée par une légère augmentation de la température de la cagette; or, à ce moment les mâles auraient dû sécher rapidement, mais, à notre étonnement, ils semblaient « *englués* ». Donc on pouvait supposer que le liquide qui les recouvrait était de l'eau chargée probablement de sucre dilué. Cette eau sucrée ne serait-elle pas régurgitée par la bouche même des mâles ? En remettant des mâles, au retour de leur vol, dans une ruchette, absolument dépourvue de ces derniers : technique facile à réaliser, nous avons été étonné de voir que les mâles introduits répondaient aux sollicitations des antennes des abeilles ouvrières et qu'ils ouvraient la bouche pour que celles-ci y puisent elles-mêmes ce qu'elles désiraient boire. Autrement dit les mâles semblaient donner le « *biberon* » aux abeilles, pas à toutes, mais aux solliciteuses qui nous ont paru être des jeunes âgées de 5 à 15 jours.

Après avoir donné le biberon à une ou deux abeilles en même temps, quelquefois trois, le mâle sollicité s'éloignait pour répondre, après quelques minutes, à d'autres sollicitations; mais, à son tour, il devenait solliciteur. Et nous ne tardions pas à voir son abdomen devenir plus volumineux. Si les solliciteuses ne répondaient pas, les mâles se chargaient de puiser eux-mêmes leur nourriture dans les cellules contenant du nectar entreposé. La trophobiose pouvait donc jouer dans l'entretien des mâles un rôle important, mais nous nous apercevions qu'elle ne pouvait s'effectuer qu'à partir d'une certaine température, autrement dit, une fois de plus, les échanges « *thermoeciques* » soulignés par E. Roubaud dès 1910 ([4]) étaient plus importants que la tropholaxie.

Mise au point de la technique. — Pour conserver des mâles vivants, il suffisait donc de les capturer au trou de vol de leur ruche, de les grouper dans une cagette cubique de 4 cm d'arête dont une face est entièrement grillagée et de leur joindre des abeilles vivantes capturées, elles aussi, au trou de vol de la même ruche.

Après avoir donné à un mâle une dizaine de servantes, nous avons augmenté le nombre des intéressés.

Le 22 juin 1960, je capture dans trois cagettes une dizaine d'abeilles et j'introduis ensuite dans chacune d'elles 10 mâles. Les trois cagettes sont posées dans une boîte en bois léger.

Le lendemain (jour 1), il n'y a aucun mort dans les trois cagettes. Les mâles sont en excellent état, parfaitement secs; ils ont donc été léchés régulièrement par les ouvrières. A ce moment je pose sur le grillage de chaque cagette un coton légèrement imbibé de sirop de sucre.

Tous les mâles et toutes les abeilles sont tous vivants jusqu'au 30 juin (soit 8 jours). Nous n'avons pas jugé utile de poursuivre l'expérience plus longtemps. M. Jean Rostand à qui j'ai remis des cagettes avec des mâles et des ouvrières a pu les conserver près d'un mois en disséquant tous les jours les mâles dont il prélevait les spermatozoïdes par dissection.

Conclusion. — Les faux bourdons des abeilles claustrés dans des cagettes grillagées, avec des ouvrières alimentées de sirop de sucre, peuvent se conserver vivants en parfait état pendant plus de 15 jours, en dehors de l'étuve, la température extérieure oscillant aux environs de 25°C.

Les mêmes essais repris cette année (1961), au mois de mai. se sont révélés identiques; je poursuis des recherches sur l'âge des mâles et le moment de leur maturité sexuelle, soulignée par leur mort brutale après une éjaculation rapide.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) Les cagettes utilisées dites cagettes à reines nous ont été données par le Professeur Karl von Frisch.

(2) M. MATHIS, *Vie et mœurs des Abeilles*, Payot, 1951.

(3) M. Lasalle a mis à notre disposition tous les mâles de son rucher de Charenton, en souhaitant que je les capture tous.

(4) *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 153.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets de l'ablation et de l'implantation de l'anneau de Weismann sur l'évolution des acides ribonucléiques au cours de la métamorphose de* Calliphora erythrocephala *Meig.* (*Diptère*). Note (*) de M. **Pierre Berreur**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'ablation de l'anneau de Weismann des larves de *Calliphora erythrocephala* entraîne le maintien de l'état larvaire, en raison de la suppression de l'hormone de mue ou ecdysone. L'implantation d'anneaux de Weismann actifs aux « larves permanentes » ainsi obtenues réintroduit cette hormone et induit la métamorphose (Possompès, 1949-1950-1953) ([1]). Les constituants protéiques subissent alors de nombreuses modifications : à partir de réserves larvaires et de produits résultant de l'histolyse, les protéines des tissus imaginaux sont élaborées.

Wigglesworth ([2]) a déjà montré, chez *Rhodnius prolixus*, l'existence d'un lien entre hormone de mue et acides ribonucléiques. Étant donnée l'importance prépondérante qu'on attribue actuellement à ces acides dans la synthèse des protéines ([3]), il est intéressant de comparer, chez *Calliphora erythrocephala*, l'évolution des ribonucléoprotéines à l'évolution de la protéosynthèse, dans les principaux tissus larvaires et imaginaux de trois groupes d'animaux :

a. Les animaux qui réalisent une évolution normale (larves parvenues au terme de leur croissance et jeunes pupes);

b. Les larves privées de l'hormone de mue (après l'ablation de l'anneau de Weismann elles restent à l'état de « larves permanentes »);

c. Les larves précédentes à nouveau pourvues en hormone de mue (la réimplantation d'anneaux de Weismann actifs provoque la reprise de la métamorphose).

Cette étude préliminaire fait appel aux techniques histochimiques classiques : les éléments qui, simultanément, fixent la pyronine, le bleu de toluidine, la gallocyanine et perdent ces propriétés après action de la ribonucléase présentent une concentration appréciable en acides ribonucléiques (ARN).

Au cours de la métamorphose, des amas cellulaires (histoblastes, disques imaginaux) subissent un rapide développement, et remplacent les formations ectodermiques larvaires ([4]). Chez la larve, les cellules épidermiques volumineuses présentent une affinité importante pour les colorants des acides ribonucléiques (ARN). Ce caractère est vraisemblablement lié à l'intense activité sécrétoire qui accompagne l'élaboration de la cuticule. Les histoblastes épidermiques et les disques imaginaux conservent, au contraire, des caractères embryonnaires : leurs cellules, de faibles dimensions, sont riches en ARN localisés dans le cytoplasme et dans le volumineux nucléole [Caspersson ([5]) avait déjà décelé, par des méthodes cytophotométriques,

la présence d'ARN dans les disques imaginaux]. Pendant la métamorphose, l'activité mitotique s'accentue dans ces massifs cellulaires et l'accroissement cytoplasmique est accompagné d'une diminution de la basophilie.

Le mésentéron, en principe endodermique, suit une évolution comparable à celle des formations épidermiques : les îlots cellulaires imaginaux s'accroissent et se substituent à l'épithélium larvaire. L'épithélium du mésentéron de la larve, riche en ARN, perd ses acides nucléiques dès la formation du puparium : en même temps, il est rejeté dans la lumière intestinale. Les histoblastes imaginaux du mésentéron conservent, durant la vie larvaire, les mêmes caractères embryonnaires que les histoblastes épidermiques, mais à la métamorphose, toutes leurs cellules ne participent pas à l'édification du mésentéron imaginal. Les premières formées se détachent du côté de la cavité digestive, perdent leur affinité pour les colorants des ARN et constituent le « tissu réticulé » qui se joint à l'épithélium larvaire rejeté. Les cellules imaginales ultérieurement produites conservent leurs ARN et s'étalent contre la basale; ainsi est élaboré le nouvel épithélium mésentérique.

Au début du troisième stade larvaire, les cellules adipeuses ont un gros nucléole, et leur cytoplasme est uniformément basophile. Ultérieurement, une auréole riche en ARN entoure le noyau dans lequel on observe plusieurs petits nucléoles. Des globules, détachés de cette auréole, envahissent le cytoplasme, s'accroissent et restent intensément basophiles. L'action de la ribonucléase fait disparaître cette propriété, mais ne détruit pas les globules qui fixent alors les colorants « acides ». Ces globules sont vraisemblablement constitués de protéines étroitement associées aux ARN. Le corps gras larvaire est phagocyté au terme de la métamorphose.

Vingt-quatre heures après l'empupement, les leucocytes sont chargés d'éléments phagocytés. Certains ne contiennent dans leur cytoplasme que des fragments de tissus musculaires pauvres en ARN. D'autres viennent d'ingérer l'épiderme larvaire, et les acides nucléiques de ce tissu apparaissent sous forme de plages cytoplasmiques riches en ARN, plus rarement sous forme d'un globule qui fixe le vert de méthyle : il s'agit vraisemblablement, dans ce dernier cas, d'un noyau phagocyté, dont la structure n'est plus discernable. Ces inclusions disparaissent ensuite; le cytoplasme des leucocytes devient peu à peu homogène et reste fortement basophile.

Après ablation de l'anneau de Weismann, la basophilie de l'épiderme larvaire n'est pas altérée. L'épithélium mésentérique de la larve permanente conserve aussi son affinité pour les colorants des ARN et souvent, un volumineux nucléole s'édifie dans ses noyaux. La même modification concerne les nucléoles du corps gras qui, normalement, seraient plus nombreux et plus petits. L'organisation cytoplasmique des cellules adipeuses est altérée à la suite de l'opération, mais les colorants des ARN continuent

à se fixer intensément sur les globules. Les histoblastes épidermiques et les îlots mésentériques imaginaux restent riches en ARN. Ce caractère, précocement acquis au cours du développement embryonnaire, est conservé chez la larve permanente bien que le développement normal des ébauches imaginales n'ait pas lieu.

La réimplantation d'anneaux de Weismann actifs aux larves permanentes, fait disparaître les modifications consécutives à l'ablation. Les nucléoles hypertrophiés ont repris leur aspect normal 48 h après la seconde opération; l'organisation cytoplasmique du tissu adipeux retrouve ses caractères typiques, et les histoblastes imaginaux, restés à l'état embryonnaire, amorcent leur rapide accroissement.

Deux faits fondamentaux se dégagent de cette étude :

1° Parmi les tissus envisagés, le corps gras est remarquable par ses importantes réserves en ARN; il n'est pas impossible que ces acides nucléiques participent à l'élaboration des nouveaux tissus de l'imago.

2° La richesse en ARN des ébauches imaginales semble indépendante de l'hormone de mue. En revanche, cette hormone contrôle les synthèses protéiques des ébauches imaginales en déclenchant multiplication et grandissement cellulaire. Ces faits, apparemment contradictoires, peuvent être interprétés si l'on considère que les mécanismes hormonaux de métamorphose interviennent peut-être en engageant les ARN des ébauches imaginales dans la voie de la protéosynthèse. Des études biochimiques quantitatives actuellement entreprises se proposent de préciser cette hypothèse.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) B. Possompes, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1527 et 230, 1950, p. 409; *Arch. Zool. exp. et génér.*, 89, 1953, p. 203-364.
(2) V. B. Wigglesworth, *The control of Growth and Form*, New-York, 1959, p. 57.
(3) J. Brachet, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 133, 1940.
(4) C. Perez, *Arch. Zool. Exp. et Gén.*, 5e série, 4, 1910, p. 1-274.
(5) T. Caspersson, *Skand. Arch. Physiol.*, 73, suppl. n° 8, 1936.

(Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie, Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de diverses doses de rayons X sur la réussite des greffes bréphoplastiques interraciales d'ovaires chez la Souris.* Note (*) de M. RAOUL-MICHEL MAY et Mlle JANINE THIMOTHÉE, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les nombreuses expériences de greffes d'ovaires adultes effectuées chez les Mammifères ont montré que seules les autogreffes et quelques homogreffes intraraciales donnent des résultats positifs, de même que toutes les greffes bréphoplastiques intraraciales [1]. Les greffes homoplastiques interraciales aboutissent toutes à un échec. Étant donnés les résultats concernant l'action favorisante des rayons X sur la greffe de moelle osseuse [2] nous avons voulu les appliquer aux greffes bréphoplastiques interraciales d'ovaires.



Fig. 1. — Ovaire de souriceau albinos dans la chambre antérieure de l'œil d'une Souris adulte femelle castrée de même race, prélevé 32 jours après sa greffe : trois corps jaunes, cinq follicules.

1. Dans une première série d'expériences (16 cas), nous avons vérifié que toutes les greffes bréphoplastiques d'ovaires effectuées entre individus appartenant à la même race albinos (Swiss) ou noire (C 57 Black) donnent des résultats positifs et durables. Greffés dans la chambre antérieure de l'œil de Souris femelles, les ovaires atteignent rapidement le stade adulte, avec formation successive de follicules de de Graaf et de corps jaunes (*fig.* 1). Greffés sur des Souris mâles également castrées les ovaires

se développent aussi, sans toutefois former de corps jaunes. Ces résultats ont été observés à la fois pour la race albinos et la race noire.

2. Dans une deuxième série d'expériences (52 cas) nous avons transplanté des ovaires de souriceaux nouveau-nés de race albinos dans la chambre antérieure de l'œil de Souris femelles de race noire. Nous avons constaté :

1° que les ovaires se développent au cours des 8 jours suivant la transplantation, jusqu'au stade des follicules primaires;

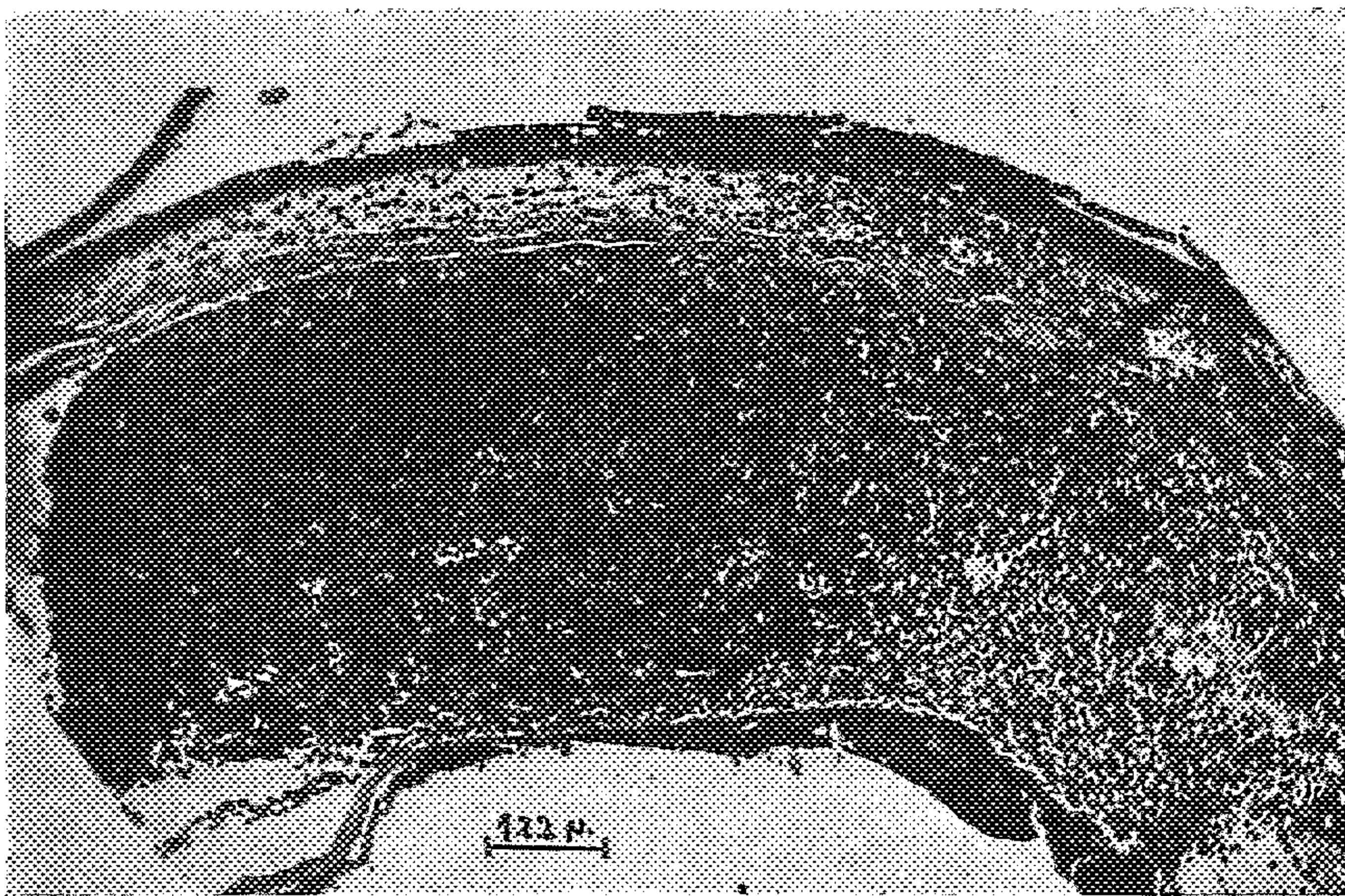


Fig. 2. — Ovaire de souriceau albinos dans la chambre antérieure de l'œil d'une Souris adulte femelle castrée de race noire, prélevé 21 jours après sa greffe : dégénérescence de l'ovaire, invasion de cellules migratrices; cornée en haut.

2° que ce développement est incomplet, le nombre des follicules primaires étant toujours faible;

3° que 21 jours après la greffe, le transplant est totalement envahi de lymphocytes et de fibroblastes. Plus aucun follicule n'est alors discernable (*fig.* 2).

3. Dans une troisième série d'expériences (100 cas) les Souris porte-greffes femelles, de race noire, ont été soumises totalement à des doses de rayons X allant de 300 à 1350 r, deux jours avant la transplantation d'ovaires de souriceaux albinos. Nous avons constaté que :

1° des doses de rayons X inférieures à 600 r (31 cas) n'ont pas d'action bénéfique; les greffons ovariens dégénèrent dans le même laps de temps que dans le cas de greffes interraciales sans irradiation;

2° des doses de rayons X comprises entre 600 et 1000 r (65 cas) permettent aux ovaires transplantés de se développer jusqu'au stade des

follicules de de Graaf, sans toutefois former de corps jaunes (*fig.* 3). Cependant, à partir du 35ᵉ jour de la transplantation, les ovaires commencent à être envahis par des lymphocytes et des fibroblastes. La dégénérescence des ovaires est totale 43 jours après la greffe;

3° lorsque la dose de rayons X est supérieure à 1000 r, les Souris (4 cas) meurent dans les 8 jours suivant l'irradiation.

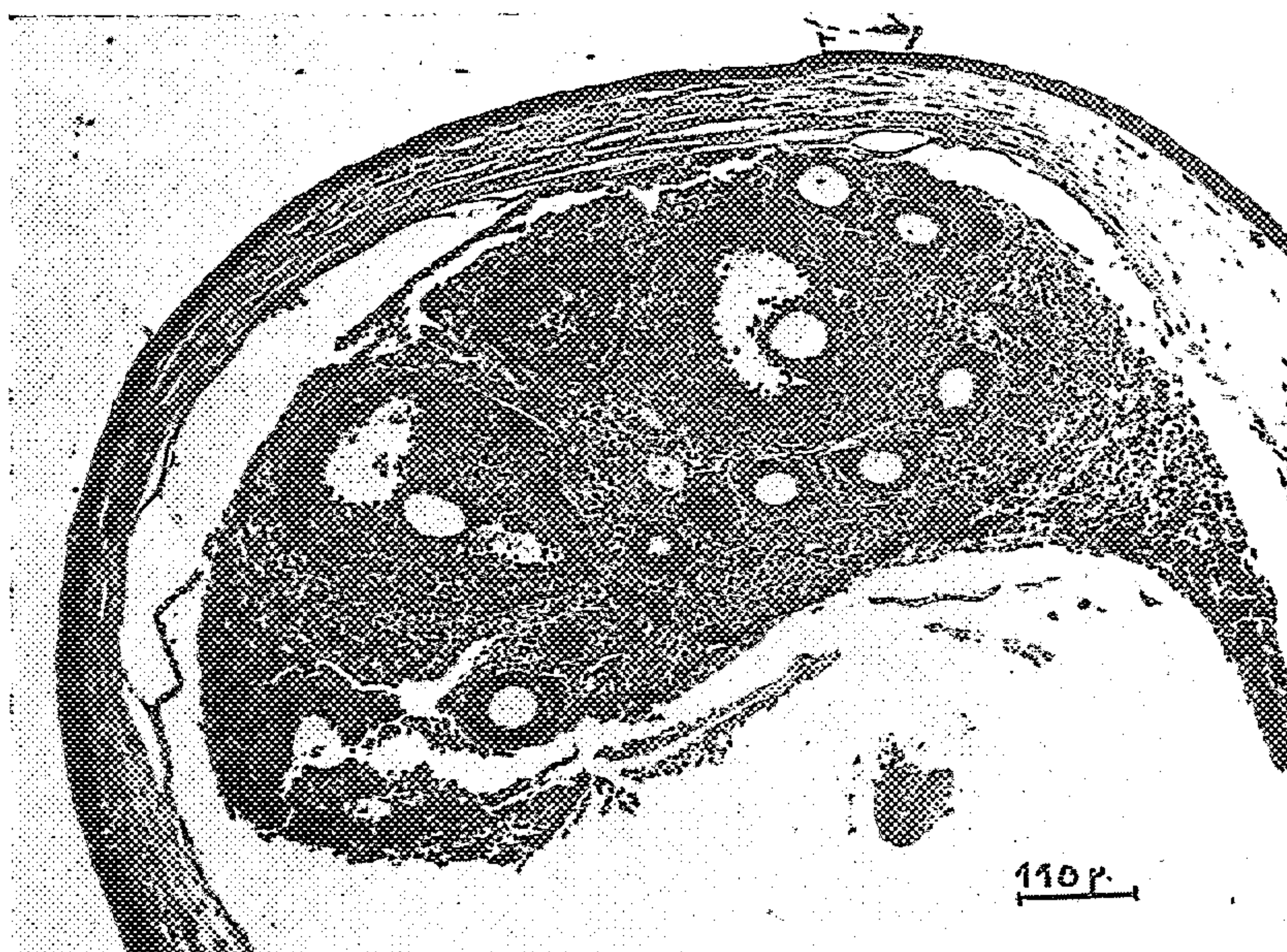


Fig. 3. — Ovaire de souriceau albinos prélevé 26 jours après sa greffe dans la chambre antérieure de l'œil d'une Souris adulte femelle castrée de race noire ayant préalablement reçu 900 r de rayons X : nombreux follicules à tous les stades de développement; cornée en haut.

Conclusion. — L'irradiation entre 600 et 1000 r de Souris de race noire favorise le développement de greffes bréphoplastiques intraoculaires d'ovaires de souriceaux de race albinos. Les ovaires se développent pendant 35 jours, mais sont ensuite envahis par des lymphocytes et des fibroblastes et totalement détruits vers le 43ᵉ jour. Cette dégénérescence est peut-être en rapport avec la régénération de cellules productrices d'anticorps qui avaient été détruites par les rayons.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(¹) R. M. MAY, *Bull. Histol. appl.*, 17, 1940, p. 51-56.
(²) C. C. CONGDON, D. UPHOFF et E. LORENZ, *J. Nat. Cancer Inst.*, 13, 1952, p. 73-108.

(*Laboratoire de Biologie animale, Pavillon Curie, Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Relation entre l'accroissement nocturne massif de la faune vagile et les variations de la teneur en gaz dissous dans les herbiers de Posidonies superficiels.* Note (*) de M. **Michel Ledoyer**, présentée par M. Louis Fage.

L'accroissement nocturne de la faune vagile dans les couches supérieures d'eau baignant les feuilles de *Posidonia oceanica*, est en relation avec les variations du taux en oxygène et gaz carbonique de l'eau interfoliaire; l'augmentation du gaz carbonique dissous provoque l'activation des animaux.

L'étude de la faune vagile des herbiers de Posidonies des niveaux superficiels, faite de jour et de nuit, met en évidence l'importance que revêtent les accroissements nocturnes de la faune vagile.

Certaines observations, portant sur la plus grande abondance nocturne d'animaux se trouvant en permanence dans les frondaisons des Posidonies (*Posidonia oceanica* Del.), mais se libérant de leur support la nuit pour nager en pleine eau (*Idothea hectica, Grubia crassicornis*) m'ont amené à considérer le phénomène des remontées nocturnes, comme pouvant dépendre d'un processus autre qu'une simple remontée sous l'action directe des variations d'éclairement.

Si l'on conçoit, à la rigueur, que la lumière puisse par sa trop grande intensité chasser la plupart des animaux de la surface, cette action limitante cessant, on ne voit pas pourquoi les animaux nageurs remontent la nuit, au lieu de se disperser dans toute la masse d'eau. On peut alors envisager que le phénomène dépende des variations de teneur du milieu en gaz carbonique et en oxygène dissous, du fait même du rythme nycthéméral de la photosynthèse. En d'autres termes, il s'agirait alors d'une activation des espèces vagiles par suite de l'augmentation de la teneur en gaz carbonique, ainsi d'ailleurs que j'ai pu le réaliser *in vitro*.

Des prélèvements hydrologiques, faits sur des périodes de 24 h, montrent effectivement de telles variations des teneurs en gaz dissous par temps calme (et avec une moindre intensité par temps agité) en un même point choisi dans l'épaisseur de la frondaison des Posidonies.

	Temps calme.				Temps agité.			
Heures	5.30.	13.	16.	20.30.	6.	11.	17.	20.30.
CO_2 total	4,70	4,34	4,46	4,66	4,80	4,57	4,72	5,06
O_2	5,34	6,54	6,05	5,19	5,92	6,42	6,15	5,88

(exprimé en millilitres par litre d'eau de mer.)

Pour que ces constatations soient acceptables en tant qu'explication, il reste à préciser l'existence et l'importance d'un éventuel gradient vertical. Théoriquement, d'une part au sein de l'herbier, et le jour, l'activité photosynthétique accroît la teneur en oxygène et diminue celle en gaz carbo-

nique; de nuit, le phénomène est inversé par arrêt de la photosynthèse. D'autre part, la couche superficielle est le siège d'échanges tendant à réaliser à tout moment un équilibre avec l'atmosphère. Pratiquement, de nouveaux prélèvements hydrologiques, faits par temps calme, montrent qu'un tel gradient existe.

	CO_2 total.		O_2.	
Surface (1 m au-dessus des feuilles).....	4,46 (j)	4,43 (n)	8,14 (j)	6,86 (n)
Fond (base des feuilles)...............	4,37 (j)	4,65 (n)	9,62 (j)	5,74 (n)

(exprimé en millilitres par litre d'eau de mer.)

Il est remarquable qu'il y ait inversion totale de ce gradient entre le jour et la nuit. Le jour, en surface, nous avons un milieu plus pauvre en oxygène et plus riche en gaz carbonique que dans l'eau interfoliaire inférieure de l'herbier. La nuit, cette eau interfoliaire inférieure est plus pauvre en oxygène et plus riche en gaz carbonique que la couche superficielle. Le taux des gaz varie peu en surface, alors qu'au milieu des feuilles les modifications atteignent une plus grande amplitude. On aboutit donc à une inversion totale des dominances gazeuses entre le jour et la nuit.

Ces analyses semblent confirmer que les variations gazeuses du milieu conditionnent les variations nycthémérales de la densité de la faune vagile : en effet, la remontée des espèces localisées le jour au niveau des rhizomes coïncide avec la chute de la teneur en oxygène et l'accroissement de celle en gaz carbonique au niveau des feuilles (les prélèvements hydrologiques et faunistiques ayant été faits simultanément). Ceci explique d'autre part, que des animaux dépourvus de phototropisme négatif, tels qu'*Idothea hectica*, *Grubia crassicornis*, soient plus abondants dans les fauchages nocturnes que dans les fauchages diurnes, toujours par suite de cette activation les conduisant à se libérer de leur support.

Enfin, j'ai pu constater que certaines espèces, dont le phototropisme négatif est facile à mettre en évidence expérimentalement en milieu normalement oxygéné (par exemple des crevettes du genre *Processa*) se montrent cependant sensibles *in vitro* à l'augmentation de la teneur en gaz carbonique, aboutissant à une nette activation : dans le cas des espèces véritablement sciaphiles, il peut donc y avoir, lors de la remontée nocturne, conjointement aux variations de l'intensité lumineuse, une influence de la teneur en gaz dissous.

Il faudrait donc éviter d'accorder hâtivement le qualificatif de sciaphile à la totalité des animaux récoltés plus abondamment de nuit, et distinguer les animaux sciaphiles vrais, à phototropisme négatif reconnu, de ceux qui migrent pour rester en permanence dans le milieu où la teneur gazeuse est la plus conforme à leurs exigences.

Séance du 19 juin 1961.

BIOGÉOGRAPHIE. — *L'endémisme dans la faune orophile du mont Nimba (Guinée).* Note (*) de MM. **Maxime Lamotte** et **Roger Roy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les reliefs de l'Ouest africain, peu élevés et généralement de faible étendue, ne sont pas groupés en « massifs » mais dispersés à des dizaines ou des centaines de kilomètres les uns des autres, en « Inselberge ». Le mont Nimba, à la frontière de la Guinée, du Libéria et de la Côte-d'Ivoire est l'un des plus élevés (1750 m). L'étude de sa faune y a fait apparaître une zonation très nette et l'existence d'un certain nombre d'espèces localisées aux altitudes supérieures de la montagne et absentes de la plaine environnante [1].

Parmi ces espèces orophiles du Nimba, il en est qui sont connues d'autres massifs montagneux ouest-africains. La Cétoine *Gnathocera royi* Ruter, par exemple, est abondante au Simandou, à 120 km de distance, les Carabiques *Diatypus leonensis* Basil. et *Onotokiba guineensis* Basil. se retrouvent au mont Loma (Sierra Leone, éloigné de 350 km, la Blatte *Epilampra pluriramosa* (Karny) a été décrite du Fouta-Djalon, à 400 km.

Certaines formes ne se retrouvent même que bien plus loin : dans les monts du Cameroun (cas du Carabique *Metagonum longeantennatum* Burgeon), et même au Natal comme la Fourmi *Camponotus trägårdhi* Santschi. Ce sont donc là des espèces à aires disjointes, témoins d'un peuplement ancien lié à des conditions climatiques maintenant disparues de la majeure partie du continent africain.

Les autres espèces orophiles ne sont connues que du Nimba. Parmi elles, dans les groupes encore mal étudiés surtout, certaines se retrouveront peut-être un jour dans d'autres régions. Mais d'autres, celles notamment qui appartiennent à des groupes relativement bien connus et généralement bien récoltés comme les Cabariques, les Orthoptères, les Mollusques, les Batraciens, sont très vraisemblablement des endémiques véritables. C'est dans cette catégorie qu'il faut ranger le Batracien *Nectophrynoides occidentalis* Angel, les Mollusques *Gonaxis lamottei* Binder et *G. montis nimbæ* Binder, les Forficules *Anisolabis nimbænsis* Hincks et *Apolabis cristata* Hincks, les Grillons *Pteronemobius albolineatus* Chopard et *Cophogryllus royi* Chopard, les Criquets *Spathosternum brevipenne* Chopard, *Platyphymus nimbænsis* Chopard, *Parga lamottei* Chopard, la Sauterelle *Homorocoryphus brevipennis* Chopard, et peut-être aussi les Carabiques *Hystrichopus nimbanus* Basil., *Stenocallida alticola* Basil. et *Oxygonium acutangulum* Basil.

Parmi ces formes, certaines sont voisines d'espèces de plaine. D'autres appartiennent à des genres essentiellement orophiles, dont les représentants sont distribués dans divers massifs africains. Ainsi d'autres *Nectophrynoides*

(*N. tornieri* Roux et *N. vivipara* Tornier) vivent dans les monts Uluguru et Usambara, en Afrique orientale. Des *Cophogryllus* voisins de *C. royi* se retrouvent sur le mont Cameroun (*C. camerunensis* Chopard), au Kivu (*C. kivuensis* Chopard) et en Afrique orientale (*C. jeanneli* Chopard). Pour les *Hystrichopus*, P. Basilewsky signale un mode de distribution du même type.

La plupart des formes endémiques du Nimba ont une densité de peuplement très élevée. Les Mollusques *Gonaxis* par exemple sont souvent plusieurs par mètre carré durant la saison des pluies; il en est de même pour les Forficules *Anisolabis nimbænsis* et les Grillons *Pteronemobius albolineatus*.

Quoique très limitées dans l'espace, ces espèces peuvent être ainsi représentées par un grand nombre d'individus. C'est ainsi que les quelques kilomètres carrés de son aire de répartition abritent plusieurs millions de petits Crapauds *Nectophrynoides occidentalis*.

Ces fortes densités des espèces endémiques sont naturellement liées à l'élimination presque complète d'un très grand nombre d'espèces de la plaine, non adaptées aux particularités du climat d'altitude, sensiblement moins chaud et dont le cycle saisonnier est excessivement contrasté.

Sur quelques dizaines de kilomètres carrés à peine vit ainsi une faune pauvre en espèces mais renfermant plusieurs dizaines de formes orophiles endémiques; spécialement remarquable est la présence parmi celles-ci d'un Batracien et d'une proportion notable d'Orthoptères, formes dont le pouvoir de déplacement est pourtant loin d'être négligeable : la rigueur et l'originalité des conditions climatiques qui règnent sur les crêtes du Nimba ont suffi à donner à la faune les caractères d'une véritable faune insulaire.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) M. Lamotte, *Premier aperçu sur la faune du Nimba*, Paris, Jouve, 1943; M. Lamotte et R. Roy, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1040.

(*Laboratoire de Zoologie, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

GÉNÉTIQUE. — *Une technique d'étude des chromosomes humains sur culture de moelle osseuse.* Note (*) de M. **André Stahl** et Mme **Monique Muller**, présentée par M. Robert Courrier.

La génétique humaine a grandement bénéficié des techniques de culture de tissus qui ont permis à Tjio et Levan (1) d'établir, en 1956, que le nombre diploïde de chromosomes était de 46 chez l'Homme, à Lejeune et coll. (2) de découvrir la première aberration numérique en pathologie humaine, chez des enfants mongoliens. Trois procédés sont généralement employés : culture de fibroblastes provenant d'un prélèvement aponévrotique (Lejeune), culture de moelle osseuse [Ford, Jacobs et Lajtha (3)], culture de sang périphérique [Hungerford et coll. (4)].

La technique de culture d'un fragment conjonctif met en œuvre les procédés classiques de culture de tissus sur lamelle et, bien codifiée par Lejeune (5), fournit des images chromosomiques très fines. Son seul inconvénient est la nécessité d'une biopsie en milieu chirurgical, parfois difficile à faire accepter au malade. Beaucoup de cliniciens donnent leur préférence à un mode de prélèvement plus courant en pratique médicale : ponction sternale ou veineuse. Mais alors c'est la technique de culture et surtout d'obtention et de mise en évidence des chromosomes qui se trouve singulièrement compliquée. Les procédés décrits à ce jour sont basés sur la culture de cellules sanguines ou médullaires en suspension en milieu liquide [*cf.* Lajtha, 1952 (6)]. La plupart comportent de nombreuses opérations de centrifugation et introduisent ainsi un risque d'altération mécanique des chromosomes. Nous avons cherché à mettre au point un procédé qui éviterait ces manipulations. Nous l'avons trouvé en utilisant le tube à lamelle décrit par Barski et par Reissig et Melchnich, le seul problème consistant à faire adhérer de façon définitive à la lamelle les cellules médullaires dont on cherche à provoquer la multiplication. Pour cela, nous étalons à la surface de la lamelle une mince pellicule constituée de plasma de coq et d'extrait embryonnaire. Le coagulum formé a des propriétés d'adhésivité suffisantes pour retenir définitivement toutes les cellules qui s'y déposent; d'autre part, il favorise la multiplication cellulaire par sa teneur en extrait embryonnaire.

La technique que nous avons adoptée comporte dès lors les temps suivants :

1. Recueillir aseptiquement 2 ml environ de moelle osseuse (on obtient presque toujours un mélange de sang et de moelle) par ponction sternale (ou iliaque) dans un flacon stérile contenant 10 ml de solution de Ringer héparinée (héparine diluée au 1/10 000e). Maintenir le flacon à la température de 30-37° pendant le transport au laboratoire.

2. Mettre immédiatement en culture. Pour cela, centrifuger la suspension

de moelle à 2 000 t/mn, pendant 10 mn. Éliminer le surnageant par pipetage.

3. Ajouter au culot de centrifugation 2 à 3 ml de liquide de Gey chauffé à 37°.

4. A l'aide d'une seringue de 20 ml et d'une aiguille de 80 mm de long et 12/10e de millimètre de diamètre, faire une suspension homogène en aspirant et refoulant le mélange pendant 2 à 3 mn. A ce moment, prélever une goutte de cette suspension pour faire une numération de façon à s'assurer que le prélèvement a apporté une quantité suffisante de cellules médullaires. La pratique nous a montré qu'à partir de 15 000 éléments nucléés par microlitre, on obtenait un nombre suffisant de mitoses.

5. Préparer le milieu suivant : liquide de Gey, 5 ml; sérum humain, 5 ml. Ajouter dans ce milieu la suspension cellulaire et bien homogénéiser en aspirant et refoulant plusieurs fois à l'aide d'une seringue.

6. Préparer une dizaine de lamelles stériles de 32 × 12 mm au fond d'une boîte de Pétri. Sur chaque lamelle, déposer une goutte de plasma de coq et une goutte d'extrait embryonnaire ([7]), les mélanger, étendre le mélange en film mince et pipeter soigneusement l'excès pour amincir au maximum le film de plasma, en tenant compte du fait qu'il coagule en 2 mn environ. Introduire les lamelles dans l'excavation plane située au fond du tube à lamelle.

7. A l'aide de la seringue, introduire 1 ml de la suspension au fond de chaque tube, qui sera ensuite obturé à l'aide d'un bouchon de caoutchouc.

8. Mettre les tubes à l'étuve à 37° pendant 4 h, sur un portoir les maintenant inclinés à 5° par rapport à l'horizontale (le milieu de culture ne doit pas entrer en contact avec le bouchon).

9. Après 4 h de culture, ajouter dans chaque tube une goutte de solution de colchicine à 1/40 000e ([8]). Laisser agir à l'étuve à 37° pendant 12 à 18 h.

10. Rejeter le milieu additionné de colchicine et le remplacer par un milieu hypotonique (1 partie de sérum humain et 5 parties d'eau distillée) préalablement chauffé à 37°. Laisser agir à 37° pendant 45 mn.

11. Rejeter ce liquide, le remplacer par le fixateur de Carnoy, qu'on laisse agir 30 mn.

12. Retirer les lamelles des tubes, et les laisser sécher à l'air pendant 1 h, à l'abri des poussières.

13. Coloration :

a. traiter les lamelles par une solution d'acide chlorhydrique normal pendant 7 mn et 30 s à 60°;

b. rincer à l'eau distillée (pendant 30 s en verre de montre);

c. colorer pendant 10 mn au bleu de Unna filtré et dilué (bleu de Unna RAL : 1 partie; eau distillée : 4 parties);

d. rincer à l'eau distillée (pendant 30 s en verre de montre).

14. Laisser sécher pendant 1 h à l'abri des poussières.

15. Monter sur lame : après avoir traité la lamelle au xylol (deux bains

de 30 s en verre de montre), mettre une goutte de baume du Canada sur la lamelle, et retourner cette dernière sur une lame porte-objet, de façon à emprisonner les cellules entre lame et lamelle.

Les temps 10-15 sont conformes à la technique préconisée par Lejeune (1960).

Ce procédé s'est révélé très fidèle dans ses résultats. Sur chaque lamelle, on trouve plusieurs dizaines de mitoses bloquées en métaphase, aux chromosomes dispersés. On remarque que certaines mitoses présentent des chromosomes longs, d'autres des chromosomes courts et trapus. Il est probable que les premières proviennent de la division de cellules très jeunes : proérythroblastes et myéloblastes, les secondes d'érythroblastes plus évolués et peut-être de promyélocytes. La qualité de la dispersion est évidemment variable d'une mitose à l'autre et nécessite un tri assez long lors de l'étude des préparations en vue de la prise de microphotographies.

L'étude de 50 mitoses provenant de 10 sujets normaux a toujours permis de dénombrer 46 chromosomes, sauf dans une mitose, où l'on n'a trouvé que 45 chromosomes. Il s'agissait probablement d'un accident technique, par perte d'un chromosome au moment de l'éclatement cellulaire. Ceci rend indispensable de disposer de plusieurs microphotographies de mitoses aux chromosomes bien dispersés pour un même sujet. Un enfant mongolien a été exploré et a été trouvé porteur de 47 chromosomes (trois chromosomes 21 au lieu de deux), conformément aux descriptions de Lejeune et de Ford.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) J. H. Tjio et A. Levan, *Hereditas*, 42, 1956, p. 1.

(2) J. Lejeune, M. Gautier et R. Turpin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1721.

(3) C. E. Ford, P. A. Jacobs et L. G. Lajtha, *Nature*, 181, 1958, p. 1565.

(4) D. A. Hungerford, A. J. Donnelly, P. C. Nowel et S. Beck, *Amer. J. Human Gen.*, 11, 1959, p. 215.

(5) J. Lejeune, *Ann. Génét.*, 2, 1960, p. 1.

(6) L. G. Lajtha, *J. Clin. Path.*, 5, 1952, p. 67.

(7) Le plasma de coq est hépariné au 1/5 000e. L'extrait embryonnaire provient d'embryons de poulet de 9 jours.

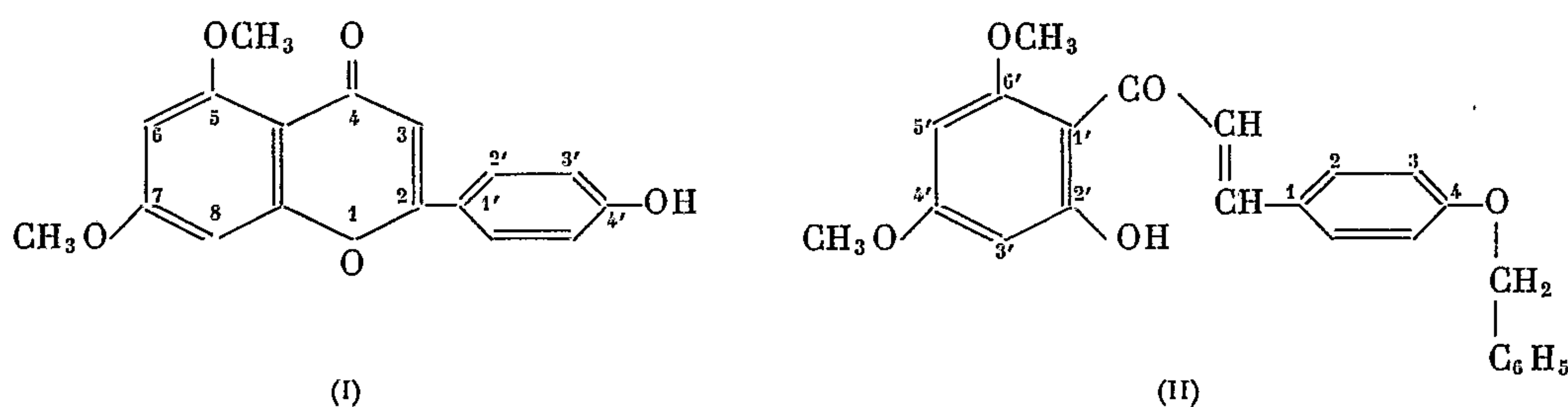
(8) La colcemide donne de bons résultats. Nous introduisons dans chaque tube une goutte de la solution de colcemide à 1 pour 1000.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Marseille.*)

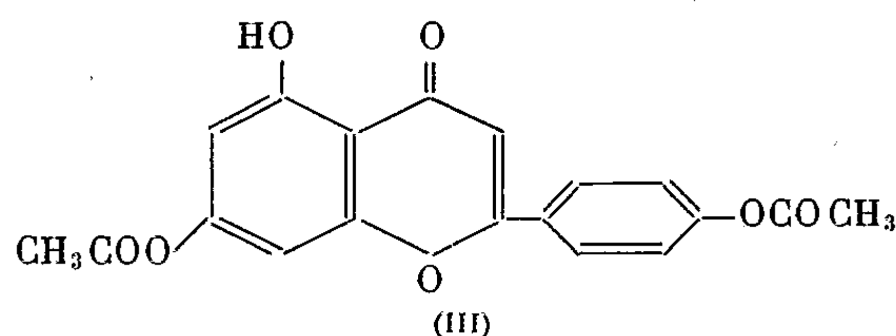
BIOCHIMIE. — *Sur une nouvelle application de la méthode de « méthylation sélective » à la synthèse de la diméthyl-5.7 apigénine.* Note de Mme **Suzanne Heitz** et M. **Charles Mentzer**, présentée par M. Roger Heim.

La diméthyl-5.7 apigénine, difficilement accessible par les méthodes de synthèse classiques, peut être obtenue aisément par méthylation sélective de la diacétoxy-7.4′ hydroxy-5 flavone.

La différence de réactivité des divers groupements phénoliques fixés sur la molécule flavonique a été maintes fois signalée. Ainsi le groupement OH en position 5 est relativement inerte vis-à-vis de certains agents d'alcoylation. Par contre les hydroxyles en 7 et en 4′ se comportent d'une façon semblable; aussi les essais de méthylation de l'apigénine (trihydroxy-5.7.4′ flavone) jusqu'ici effectués ont surtout abouti au dérivé diméthylé en 7 et en 4′. Pour obtenir la diméthyl-5.7 apigénine (I) il faut mettre en œuvre des procédés relativement compliqués, faisant appel à des précurseurs dans lesquels le groupement OH en 4′ est benzylé ou protégé par un autre substituant facile à éliminer en fin d'opération.



Ainsi Mahal et Venkataraman ([1]) ont préparé ce composé en partant de l'hydroxy-2′ diméthoxy-4′.6′ benzyloxy-4 chalcone (II), par oxydation sélénique, puis débenzylation de l'intermédiaire obtenu.



La méthode récemment préconisée par Téoule en vue de la glucosidation sélective des flavones ([2]) pourrait également aboutir au corps cherché. Elle consiste à faire agir le benzyloxy-benzoylacétate d'éthyle sur l'éther diméthylé de la phloroglucine, selon la méthode dite « des condensations thermiques » ([3]).

Poursuivant nos recherches sur la méthylation sélective des hétérocycles benzopyroniques ([4]), nous venons maintenant de trouver que la diméthyl-5.7 apigénine peut être obtenue beaucoup plus simplement par traitement de la diacétoxy-7.4′ hydroxy-5 flavone (III) au moyen d'iodure de méthyle dans l'acétone en présence de carbonate de potassium, puis désacétylation en position 4′. Ce résultat tout à fait inattendu nous a surpris d'autant plus que Seshadri ([5]) avait trouvé en 1956 que la méthylation du même dérivé diacétylé ([6]) conduisait, après hydrolyse, à la méthoxy-5 dihydroxy-7.4′ flavone; l'anomalie observée par nous est due probablement à la nature de l'agent de méthylation; les auteurs Indiens ont en effet eu recours au sulfate de méthyle, moins actif que l'iodure correspondant ([10]).

La structure du produit de méthylation que nous avons obtenu a pu être prouvée par son analyse élémentaire, ses réactions caractéristiques, et surtout par comparaison aux deux autres isomères diméthylés de l'apigénine. Les points de fusion de ces isomères et des dérivés acétylés correspondants figurent dans le tableau suivant :

Nature du composé.	F (°C).	Réf.	Formule brute.
Diméthyl-7.4′ apigénine	174	([7])	$C_{17}H_{14}O_5$
Acétyl-5 diméthyl-7.4′ apigénine	199	»	$C_{19}H_{16}O_6$
Diméthyl-5.4′ apigénine	266	([8])	$C_{17}H_{14}O_5$
	298	([9])	»
Acétyl-7 diméthyl-5.4′ apigénine	152	»	$C_{19}H_{16}O_6$
Diméthyl-5.7 apigénine	298	([1])	$C_{17}H_{14}O_5$
Acétyl-4′ diméthyl-5.7 apigénine	220	»	$C_{19}H_{16}O_6$

Partie expérimentale. — 500 mg de diacétyl-7.4′ apigénine (F 203-204°), analyse : $C_{19}H_{17}O_7$, calculé %, C 64,40; H 3,98; trouvé %, C 64,31; H 3,94) sont dissous dans 50 ml d'acétone anhydre et traités par 4 ml de ICH_3 en présence de 5 g de K_2CO_3. Après chauffage au bain-marie pendant 22 h, le K_2CO_3 est séparé par filtration. L'acétone est évaporé et l'extrait sec est purifié par cristallisation dans le benzène, puis dans l'alcool à 95°. L'analyse de ce composé F 218-221° correspond à la formule brute d'une diméthylmonoacétyl flavone $C_{19}H_{16}O_6$ (calculé %, C 67,05; H 4,75; trouvé %, C 66,74; H 4,66). La désacétylation, traitement par la potasse alcoolique à 5 % à 100° pendant 30 mn, aboutit à une substance qui fond à 285-290° après recristallisation dans l'alcool à 95°, et dont l'analyse est conforme à la structure de la diméthyl-5.7 monohydroxy-4′ flavone $C_{17}H_{14}O_5$ (calculé %, C 68,45; H 4,73; trouvé %, C 68,20; H 4,90). Ce composé ne se colore pas avec le perchlorure de fer, contrairement à l'isomère ayant un OH libre en position 5. Il est soluble dans la soude diluée grâce à la présence du groupement phénolique libre en 4′. Le dosage des méthoxyles est également en accord avec la structure indiquée (OCH_3 %, calculé, 20,80; trouvé, 20,23 et 21,21).

([1]) H. S. Mahal et K. Venkataraman, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 569-570.
([2]) R. Teoule, J. Chopin et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 2116-2123.

(3) C. Mentzer et D. Pillon, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 444.

(4) S. Heitz et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3575.

(5) T. R. Seshadri et coll., *J. Sc. Indian Res.*, 15 B, 1956, p. 287-292.

(6) M. Simokoriyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 16, 1941, p. 284-291.

(7) K. H. Bauer et H. Dietrich, *Ber.*, 66, 1933, p. 1053-1054.

(8) N. Tahichiro, *J. Pharm. Soc. Japan*, 55, 1935, p. 967-968. G. Zemplen et L. Mester, *Magyar Kim. Folyoirat*, 56, 1949, p. 2-6; N. Narasimhachari et T. R. Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 30 A, 1949, p. 151-162; S. Hattori, M. Shimokoriyama et M. Kanao, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3614-3615.

(9) W. Baker, R. Hemming et W. D. Ollis, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 691-695.

(10) Notons à ce propos que la triacétyl-5.7.4′ apigénine se laisse méthyler sélectivement par l'iodure de méthyle en diacétoxy-5.4′ méthoxy-7 flavone (diacétylgenkwanine), comme l'a noté l'un d'entre nous (S. H., recherches non encore publiées).

(Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum National d'Histoire Naturelle.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude chimique de la « fraction acides ribonucléiques » de tissus sains et cancéreux préparée par diverses méthodes d'extraction phénolique.* Note (*) de MM. **Jean Montreuil** et **Émile Ségard**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La composition chimique de la « fraction acides ribonucléiques » de tissus sains et néoplasiques préparée à l'aide de différentes méthodes d'extraction phénolique est très complexe. Elle renferme — outre des ARN — des ADN, des produits de dégradation des acides nucléiques, des protides divers et des nucléotidyl-protides. Elle paraît contenir des nucléoprotéines intactes.

De nombreuses méthodes de préparation des acides ribonucléiques ont été décrites, qui mettent à profit l'action déprotéinisante du phénol. Ces procédés d'isolement ont servi de base à des expérimentations concernant, en particulier, le pouvoir infectieux de l'acide ribonucléique du virus de la mosaïque du tabac ([1]) et l'action cancérigène des acides ribonucléiques extraits de tumeurs malignes ([2]) à ([6]).

Cependant, aucune étude chimique poussée des préparations obtenues n'a été effectuée jusqu'à présent et il nous a paru important de préciser le degré de pureté des acides ribonucléiques isolés et de vérifier l'absence de nucléoprotéines intactes dont la présence éventuelle diminuerait la signification biologique des résultats acquis. Il était, en outre, intéressant d'effectuer une étude comparative de la composition des « fractions acides ribonucléiques » préparées selon différents modes opératoires.

Nous avons appliqué les méthodes d'extraction phénolique décrites par Schuhster et coll. ([7]), Kirby et coll. ([8]), Huppert et coll. ([4]) et Hall et Doty ([9]) à l'isolement des acides ribonucléiques du foie de Rat sain et de divers tissus néoplasiques [hépatome au jaune de beurre; chlorome transplantable d'Oberling et Guérin; sarcome polymorphe provoqué par injection de bleu Trypan ([10])]. Notre étude a porté sur les fractions adialysables et dialysables des préparations obtenues.

Fraction adialysable. — La teneur en acides nucléiques de la fraction adialysable a été déterminée par la méthode de Schneider ([11]). La composition des acides ribonucléiques a été précisée par la méthode de Montreuil et coll. ([12]). Les protéides ont été caractérisés par électrochromatographie.

Fraction dialysable. — L'analyse de la fraction dialysable a été effectuée par électrochromatographie et nos recherches ont porté sur les composés suivants : dérivés nucléiques (révélation par la lumière ultraviolette); dérivés protidiques (révélations par la ninhydrine et l'amidoschwartz); nucléotidyl-peptides (révélations combinées par la lumière ultraviolette, par la ninhydrine et par le réactif à l'hydroxylamine); composés possédant des groupements thiols ou disulfures (révélation par le réactif au nitroprussiate-cyanure).

Les résultats que nous avons obtenus peuvent se résumer de la manière suivante :

1. Quel que soit le procédé d'extraction, les préparations renferment des protéides en proportions variables (*voir* aussi Habermann) ([13]). La teneur la plus élevée se rencontre dans les fractions obtenues par la méthode de Schuhster et Schramm.

2. L'étude des extraits de foie de Rat sain préparés selon le mode opératoire décrit par Huppert et coll. ([4]) nous a apporté les résultat suivants :

a. La teneur en phosphore désoxyribonucléique varie de 1,5 à 9 % du phosphore nucléique total.

b. L'emplacement des protéides de la fraction adialysable coïncide, en électrochromatographie, avec celui des acides nucléiques. On ne peut donc écarter *a priori* la présence de nucléoprotéides intacts dans les extraits obtenus.

c. La composition des ARN de la fraction adialysable, déterminée sur le *précipité trichloracétique*, est la suivante (en résidus pour 100 résidus de nucléotides totaux) : acide guanylique, 34; acide cytidylique, 30; acide adénylique, 16; acide uridylique, 20. Elle diffère de la composition desARN totaux du foie de Rat (acide guanylique, 29,9; acide cytidylique, 30,5; acide adénylique, 20; acide uridylique, 19,6). Le procédé au phénol de préparation des ARN fournit donc une « population » particulière de ces composés (*voir* aussi Sibatani et coll.) ([14]).

d. La composition en ribonucléotides de la fraction adialysable totale est la suivante (en résidus pour 100 résidus de nucléotides totaux) : acide guanylique, 28,7; acide cytidylique, 22,7; acide adénylique, 16,6; acide uridylique, 32. La proportion plus importante d'acide uridylique pourrait s'expliquer par la présence d'uridyl-peptides adialysables, qui semble d'ailleurs être confirmée par une réaction positive à l'hydroxylamine (*voir* aussi Habermann) ([13]).

e. La fraction dialysable renferme, — outre des nucléosides et une quantité élevée de protides divers —, environ 25 % du phosphore organique de l'extrait, qui proviennent essentiellement de mono-, oligo- et polyribonucléotides et de nucléotidyl-peptides riches en groupements S-S.

3. L'analyse des extraits obtenus à partir des tissus néoplasiques fournit des résultats semblables. Les seules différences concernent la teneur plus faible en protides adialysables et l'absence de nucléotidyl-peptides.

(*) Séance du 12 juin 1961.

([1]) A. Gierer et G. Schramm, *Nature*, 177, 1956, p. 702.
([2]) J. Harel, J. Huppert, J. Lacour et F. Lacour, *Bull. du Cancer*, 46, 1959, p. 75.
([3]) J. Harel, J. Huppert, F. Lacour et J. Lacour, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 795.
([4]) J. Huppert, F. Lacour, J. Lacour et J. Harel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1587.
([5]) F. Lacour, J. Lacour, J. Harel et J. Huppert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 24, 1960, p. 301.
([6]) R. Latarget, N. Rebeyrotte et E. Moustacchi, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 853.
([7]) H. Schuhster, G. Schramm et W. Zillig, *Z. Naturforsch*, 11 *b*, 1956, p. 339.
([8]) K. S. Kirby, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 405.
([9]) B. D. Hall et P. Doty, *J. Mol. Biol.*, 1, 1959, p. 111.
([10]) A. Clay, L. Adenis, A. Dupont et A. Demaille (Résultats non publiés).
([11]) W. C. Schneider, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 293.
([12]) J. Montreuil, P. Derumez et P. Boulanger, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3100.
([13]) V. Habermann, *Biochim. Biophys. Acta*, 32, 1959, p. 297.
([14]) A. Sibatani, K. Yamana, K. Kimura et T. Takahashi, *Nature*, 186, 1960, p. 215; *Biochim. Biophys. Acta*, 33, 1959, p. 590.

(*Service de Biochimie cellulaire de l'Institut de Recherches sur le Cancer, Lille.*)

PATHOLOGIE COMPARÉE. — *Considérations théoriques et pratiques sur un traitement curatif de la rage déclarée.* Note de M. **Georges Thiery** [1], présentée par M. Clément Bressou.

L'emploi simultané d'un épileptogène physique libérant le virus rabique de la cellule nerveuse où il est fixé et d'un sérum hyperimmun peut constituer la base d'un traitement curatif de la rage déclarée.

Actuellement on espère beaucoup de la chimiothérapie des viroses. Malheureusement, dans le cas particulier de la rage, il est probable que les substances actives *in vitro* sur le virus se montreront incapables à elles seules de guérir cette terrible maladie. En effet, dès que le virus se trouve à l'intérieur des cellules nerveuses, il est protégé d'une manière quasi absolue. Le sérum antirabique doué d'un pouvoir neutralisant élevé se révèle incapable de prévenir la rage, même à dose largement suffisante pour neutraliser la totalité du virus, dès le 3e jour qui suit l'infection. En raison des considérations précédentes, nous avons étudié un traitement de la rage déclarée qui tient compte de cette particularité.

Principe du traitement. — Le virus rabique étant protégé par la cellule qui l'héberge, il convient, pour le détruire, de le libérer d'abord, de le neutraliser ensuite par une substance active.

Pour libérer le virus des cellules nerveuses, il suffit de vider celles-ci au maximum des nucléoprotéines cytoplasmiques auxquelles l'agent de la rage paraît lié. On sait qu'au cours des épilepsies naturelles, les corps de Nissl disparaissent des cellules, c'est pourquoi, pour chasser le virus, nous avons créé chez l'animal des épilepsies artificielles. Nous nous sommes adressés dans un premier temps à un agent physique afin d'éviter de compliquer l'interprétation des résultats par une substance chimique. Simultanément l'animal est soumis à l'action d'un sérum antirabique à pouvoir neutralisant élevé destiné à inhiber le virus sorti des cellules.

Réalisation pratique. — Sur des animaux expérimentalement enragés soit à l'aide du virus des rues, soit à l'aide du virus fixe, le traitement est mis en œuvre dès l'apparition des premiers signes cliniques. L'épilepsie est provoquée par des électrochocs, les électrodes étant appliquées sur le front et à la base de la queue. Ceux-ci sont effectués trois fois par jour, en séries de trois ou quatre chocs répétés en général à 10 mn d'intervalle. L'intensité supportable varie selon les espèces animales : le Rat de Gambie (*Cricetomys gambianus*) résiste bien à 20 W/s, le Rat blanc à 15 W/s mais chez le Cobaye, le Lapin et le Chat, la dose doit être déterminée en fonction de l'intensité des réactions; elle est de l'ordre de 10 W/s.

Simultanément à ce traitement physique, il est injecté du sérum antirabique concentré (pouvoir neutralisant 1 : 1 250) à une dose variant de 3 à 10 ml par kilogramme vif le premier jour; elle est ensuite diminuée de moitié.

La cure est poursuivie pendant 3 ou 5 jours.

Discussion. — Nous avons contrôlé dans un premier temps, par l'examen histochimique de coupes de cerveau, que les électrochocs produisent bien la disparition des ribonucléoprotéines cytoplasmiques. Mais pour que la disparition soit effective il faut au moins une dizaine de chocs dont l'action est telle que l'animal reste privé de sa conscience pendant au moins 5 mn chaque fois. Malheureusement, les accidents mortels ou paralytiques s'observent dans ces conditions chez le Chat, le Cobaye et le Lapin dans environ 20 % des cas.

Les électrochocs prolongent à eux seuls la survie de l'animal enragé mais ne stérilisent pas l'organisme. Chez le Rat de Gambie l'évolution de la maladie passe de 4 ou 5 jours à 7 ou 8 jours.

L'action simultanée du sérum et des électrochocs n'entraîne, dans les meilleures conditions, la stérilisation du système nerveux central qu'après le 3e jour (observations journalières d'un chat et d'un rat de Gambie dans deux séries de cinq animaux).

La dose de sérum antirabique injecté peut paraître énorme, or il n'en est rien. En effet, le cerveau du rat de Gambie renferme environ $1,5\cdot10^5$ DL_{50} souris de virus des rues et le sérum antirabique neutralise 1 250 DL_{50} au millilitre. Dans l'organisme, un tiers à un cinquième des anticorps spécifiques peut atteindre le cerveau, ce qui correspond à peine aux doses nécessaires. Nous n'avons obtenu que des échecs pour le traitement de la rage à virus fixe, ce qui ne doit pas surprendre car la dose de sérum aurait dû être multipliée par 100.

Dans deux cas le traitement limité à 3 jours a produit chez le Rat de Gambie une apparente guérison (²) avec récupération progressive des fonctions motrices et digestives, mais une rechute est apparue vers le 10e jour entraînant la mort 5 à 6 jours plus tard. Ce phénomène s'explique très bien par le fait que seul le système nerveux central a été stérilisé quant au virus rabique. Des particules virulentes siégeant dans divers ganglions sympathiques ont servi de point de départ à une nouvelle infection que nous n'avons pas traitée.

Conclusion. — L'emploi d'un épileptogène associé à une substance virulicide permet dans certaines conditions la stérilisation du système nerveux central. Mais les essais thérapeutiques doivent être poursuivis afin de déterminer si les espoirs qu'on peut fonder sur eux sont valables et si ce qui a été obtenu chez le Rat de Gambie peut l'être chez d'autres espèces animales et surtout chez l'Homme.

(¹) Avec la collaboration technique de H. Collomb et M. Louvain.

(²) Nous ne ferons pas état de deux cas de guérison sur cinq malades traités; leur petit nombre ne permet pas la recherche statistique des corrélations.

(*Laboratoire Central d'Élevage* et *Centre Neuro-psychiatrique de Dakar-Fann.*)

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Utilisation du protoxyde de cuivre comme molluscicide sélectif en prophylaxie des bilharzioses.* Note (*) de MM. **Robert Deschiens**, **Yannick Le Corroller**, **Isaac Pastac** et **Sébastien Pastac**, présentée par M. Pierre Lépine.

Certains agents chimiques exercent, sur les Mollusques aquatiques vecteurs de maladies parasitaires de l'Homme et des Mammifères, une action létale dite molluscicide utilisée singulièrement dans la prophylaxie des bilharzioses. Les molluscicides sélectifs qui atteignent les Mollusques en respectant la faune et la flore utiles du biotope doivent être, de préférence, utilisés. Nous établissons que le protoxyde de cuivre, actif à la concentration de 6.10^{-6}, est un molluscicide sélectif particulièrement actif et recommandable dans les campagnes prophylactiques.

Nous avons montré [1] que le chlorure de baryum, sel soluble dans l'eau, exerçait, en 12 à 18 h, sur les Mollusques aquatiques des genres *Bulinus*, *Physopsis* et *Biomphalaria* parmi lesquels se trouvent les agents vecteurs des bilharzioses humaines et animales, une action létale immédiate ou différée, à la concentration de 80 à 100.10^{-6}.

Nous avons, en outre, établi que cet agent molluscicide n'exerçait pratiquement aucune action toxique sur la faune et sur la flore des eaux douces et, en particulier, sur les Poissons, sur les Batraciens et, enfin, sur les animaux domestiques appelés à consommer les eaux traitées. Nous avons rangé un tel molluscicide dans la catégorie des molluscicides à action électivement antimollusque (molluscicides sélectifs) et nous avons montré les avantages de son emploi par rapport aux molluscicides dont la toxicité est générale pour les hôtes du biotope (sulfate de cuivre, pentachlorophénate de sodium). Nous mettons en évidence, dans la présente Note, que le protoxyde de cuivre (Cu_2O), sel insoluble mais pouvant être dispersé dans l'eau sous une forme très finement particulaire (fragments de 2 à 50 μ), exerce une action molluscicide sélective plus marquée et plus puissante encore que celle du chlorure de baryum.

Les sources de protoxyde de cuivre pouvant être utilisées en action molluscicide sont : le sel de Chevreul : $Cu[Cu_2(So_3)_2(H_2O)_2]$, ainsi que ses dérivés, et le sel de Péan : $Cu[Cu_2(So_3)_2(H_2O)_4]$. Ces sels incorporés à un véhicule neutre (silice, craie), pour des raisons de commodité d'emploi, peuvent être dispersés mécaniquement dans les eaux qui sont à traiter dans le cadre des campagnes prophylactiques. Leur dispersion, dans les volumes d'eau destinés à être soumis à leur action, s'effectue avec une très grande rapidité : 6 dg de sel de Chevreul déposés à la surface d'un aquarium contenant 100 l d'eau diffusent à la totalité du liquide en 5 à 10 mn.

Dans des aquariums d'une capacité de 2 à 100 l d'eau de fontaine, à pH 6,5, équipés avec des plantes aquatiques du genre *Elodea*, des Pois-

sons (*Carassius auratus*), des Batraciens (Tritons) et des Mollusques vecteurs de bilharzioses (*Bulinus contortus*, *Physopsis africana*, *Biomphalaria glabratus*, *B. boissyi*), nous avons constaté que l'addition de sel de Chevreul, dans la proportion de 6.10^{-6} (équivalence à 3.10^{-6} environ, de protoxyde de cuivre) permettait d'obtenir une action létale immédiate ou différée, mais, en tout cas, irréversible après un contact de 6 à 12 h sur les Mollusques exclusivement. Avec un tel équipement et dans les mêmes conditions, il n'est pas constaté d'action létale ou même toxique sur les Poissons, sur les Batraciens et sur la flore aquatique. Ces animaux et ces plantes peuvent être conservés en pleine prospérité pendant plusieurs mois dans les aquariums contenant les eaux traitées. L'eau traitée par le sel de Chevreul, dans la proportion de 6.10^{-6} a pu être administrée comme eau de boisson usuelle pendant deux mois à des pigeons, à des cobayes et à des lapins, sans qu'aucune manifestation d'intolérance ou de toxicité ait été constatée.

La mise en évidence de l'action molluscicide du sel de Chevreul à l'état finement particulaire doit être rapprochée des constatations de Lagrange [2] qui a montré que le cuivre métallique en copeaux et l'hydroxyde de cuivre (Cu OH) étaient toxiques ou répulsifs dans les Mollusques aquatiques, mais pratiquement inutilisables lorsque l'eau contient des matières organiques en suspension ou des plantes; il n'en est certainement pas ainsi avec le protoxyde de cuivre dispersé à l'état particulaire à partir du sel de Chevreul : ce complexe est, au contraire, un molluscicide sélectif d'une puissance d'action particulièrement marquée, même en présence des matières organiques et de la végétation aquatique.

(*) Séance du 19 juin 1961.

(1) R. Deschiens, N. Ayad et Y. Le Corroller, *O. M. S., Comité d'Experts de la Bilharziose* (*Molluscicides*), W. H. O./Bilharz/50, 12 septembre 1960 (Genève, 26 septembre-1er octobre 1960).

(2) E. Lagrange, *Archiv intern. Pharm. Ther.*, 91, 1952, p. 185.

(*Institut Pasteur, Service de Parasitologie.*)

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1961.

(*Suite et fin.*)

Hommage rendu par la Société des américanistes à la mémoire d'Alexandre de Humboldt à l'occasion du centenaire de sa mort, par HENRI LEHMANN, JEAN ORCEL et JOSÉ MIRANDA, in *Archives du Muséum national d'histoire naturelle*, 7e série, tome VII, 1960; 1 fasc. 32,5 cm.

Le tragique bilan des séismes de 1960 *incombe en grande partie à la mauvaise qualité des constructions*, par J.-P. ROTHÉ in *La Nature* no 3 305 septembre 1960. Paris, Dunod; 1 extrait 29 cm.

Compagnie industrielle des combustibles atomiques frittés. *Filage de l'oxyde d'uranium*, par R. HAUSER et J. MERCIER. Bruxelles Communauté européenne de l'énergie atomique, 1961; 1 fasc. 30 cm.

Sur la fréquence fondamentale d'une membrane vivante : évaluations par défaut et principe de maximum, par JOSEPH HERSCH. Tiré à part du *Journal de mathématiques et de physique appliquée*, vol. XI fasc. 5, 1960. Genève Institut Battelle; 1 fasc. 22 cm.

Consiglio nazionale delle richerche. *Notiziario de la ricerca scientifica*, Gennaro 1961, no 7; Roma; 1 fasc. 25,5 cm.

Acta universitatis upsaliensis. 2. *Tectonic Studies on a Part of the southern Caledonides of Sweden*, by ARNE G. B. STRÖMBERG. Thèse. 3. *Elastic and inelastic scattering of high energy protons by nuclei*, by ARNE JOHANSSON. Thèse. 4. *On electromagnetic scattering processes at high energies*, by KARL-ERIK ERIKSSON. Thèse. 5. *Studies of the postglacial development of moutain slopes*, by ANDERS RAPP. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 4 fasc. 24,5 cm.

Studies on peroxy compounds with special reference to methods of introducing alkoxy- and Benzoyloxy groups into organic molecules, by SVEN-OLOV LAWESSON. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1961; 1 fasc., 24 cm.

High intensity photolysis studies of acetone and some aliphatic aldehydes, by GUNNAR WETTERMARK. Thèse. Extrait d'*Arkiv för Kemi*, Bd 18, nr 1. Uppsala, Almqvist and Wiksell, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Isolation and description of proteins related to the human complement system, by HANS J. MÜLLER-EBERHARD. Thèse, in *Acta societatis medicorum Upsaliensis*, Vol. LXVI, 1961. Uppsala, Almqvist and Wiksell Boktryckeri AB, 1961; 1 fasc. 24,5 cm.

Studies on the migration and transformation of lymphocytes in immunized and non-immunized animals, by HANS DIDERHOLM. Thèse. Copenhagen, Ejnar Munksgaard, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Experimental diabetes research in fish, by Sture Falkmer. Thèse, in *Acta endocrinologica*, suppl. 59. Accompagnies Vol. 37. Copenhagen, 1961; 1 fasc. 23,5 cm.

Pathophysiological aspects of the burn syndrome, by Gösta Arturson. Thèse, in *Acta chirurgica scandinava*, suppl. 274. Stockholm, 1961; 1 fasc. 24 cm.

The correction graph in photogeology, by Arthur David Howard, in *Photogrammetric engineering*, 1960. Stanford University, Calif; 1 fasc. 25 cm.

Charnockitic rocks of santa lucia range, California, by Robert R. Compton, in *American Journal of Science*, Vol. 258, 1960; 1 fasc. 23 cm.

Atomic beam investigations of nuclear and atomic properties by single and multiple resonance technique, by Mats Olsmats. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells. Boktryckeri AB, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Foraminifera fossils, by Hans E. Thalmann, in *Mc Graw-Hill encyclopedia of science and technology*, 1960; 1 extrait 27 cm.

Irreversibilita' e rendimenti termodinamici delle operazioni industriali con scambio di massa e calore e con reazioni chimiche, por Carlo Trevissoi. Extrait de *Rendiconti dell' Accademia nazionale dei XL*, série IV, Vol. XII (84° dalla fondazione). Roma, Accademia nazionale dei XL, 1961; 1 fasc. 31,5 cm.

Académie des sciences de l'Ukraine. Institut de botanique. *Flora U. R. S. R.* Tome X. Kiev, 1961; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Premier supplément à la seconde édition du catalogue générale des étoiles variables*, par B. V. Koukarkin, Iou J. Efremov et P. V. Kholopov. Moscou, 1960; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

250 *Jahre Charité* 1710-1960. Berlin, Humboldt-Universität. Festtage vom. 6-18 November 1960; 1 fasc. 29 cm.

Beryllium Tanganyika granitic Rocks, von B. J. Rushton. Reprinted from *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 20, n° 2, 1960. Oxford, London, New York, Paris, Pergamon Press; 1 fasc. 25 cm.

Climatic tables for the World, by Juan Papadakis. Buenos Aires, edited by the Author, 1961; 1 vol. 26,5 cm.

Nuclear data tables. Consistent set of energies liberated in nuclear reactions. Part 1 et 2. I. *Targets in the Mass Region* $A \leq 66$, by F. Everling, L. A. Kœnig and J. H. E. Mattauch. II. *Targets in the Mass Region* $67 \leq A \leq 199$, by L. A. Kœnig and J. H. E. Mattauch. Washington 25, National Academy of sciences-National research council, 1961; 2 vol. 26 cm.

The actinomycetes. Vol. II. *Classification, Identification and Descriptions of genera and species*, by Selman A. Waksman. Baltimore, The Williams and Wilkins Company, 1961; 1 vol. 26 cm.

Contribution à l'étude de la végétation de la région de Nîmes (Gard), par Jean-Paul Barry. Thèse. Laval, Imprimerie Barneoud, 1961; 1 vol. 24 cm.

Un esprit encyclopédique en dehors de l'Encyclopédie. Réaumur, d'après des documents inédits, par Jean Torlais. Édition revue et augmentée. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1961; 1 vol. 22,5 cm.

Le physiologiste Magendie jugé par Stendhal, par Jean Théodoridès. Extrait de *Stendhal Club*, n° 7, 1960. Lausanne, Éditions du Grand-Chêne; 1 fasc. 25 cm.

Une lettre inédite de Van't Hoff à un zoologiste français, par Jean Théodoridès. *Quatre lettres inédites de Darwin à des savants français*, par Georges Petit et Jean Théodoridès. Extraits de *Janus*, t. XLVIII, 3, 1959. Brill, Leiden; 2 fasc. 24 cm.

Jacquemont et les savants de son époque, par JEAN THÉODORIDÈS, extrait du volume *Jacquemont* édité par le Muséum national d'histoire naturelle, 1959; 1 fasc. 23,5 cm.

Magnetic amplifier in Japan, by JIRO YAMAGUCHI. Osaka University, Faculty of Engineering, 1960; 1 fasc. 30 cm.

Die Umrahmungsgebiete des Pazifischen Ozeans von HANS STILLE. Sonderdruck aus Forschen und Wirken. *Festschrift zur* 150. *Jahr-Feier der Humboldt. Universität zur Berlin*, Bd II. Berlin, V. E. B. Deutscher verlag der Wissenschaften, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Die zirkumpazifische Serotektonik als derzeitiger Schlutzakt im Entwicklungsgange des Zirkumpazifikums, von HANS STILLE, in *Festschrift zum* 70. *Geburtstag von Ernst Kraus*. Berlin, Abh. dtsch. Akad. Wiss. Klass III, Heft 1, 1960; 1 fasc. 30 cm.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1960.

L'Académie des sciences exprime ses remercîments aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

La cote qui suit le titre du plus grand nombre des périodiques est :

— pour la France et l'Union Française, celle du *Répertoire de la presse et des publications périodiques françaises*, par H. F. Raux (1), suivie de celle, entre parenthèses, de l'*Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* (2), qui donne l'indication des bibliothèques où se trouve le périodique;

— pour l'étranger, celle de l'*Inventaire permanent des périodiques étrangers en cours* (*I.P.P.E.C.*) : *Inventaire des périodiques étrangers reçus en France par les Bibliothèques et les Organismes de documentation en* 1957-1958 (3).

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions internationales.

— Agence internationale de l'énergie atomique (Wien) : *Atomic energy* (*Conferences, meetings, training courses*); *Bulletin; Fusion nucléaire; Research, Information, Organization in atomic energy; Review series.*

— Bureau international de l'heure : *Bulletin horaire* (Paris), 14 130, (U 26).

— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris), 11 807.

— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris), 47 040.

— Commission internationale de lutte biologique contre les ennemis des cultures : *Entomophaga*, 14 672.

— Commission internationale des irrigations et du drainage. Quatrième Congrès (Madrid) : *Bulletin.*

— Commission séricicole internationale : *Revue du ver à soie* (Alès), 19 895.

— Congrès géologique international. Commission de stratigraphie : *Lexique stratigraphique international* (Paris).

— Congrès international de botanique (Montréal) : *Comptes rendus.*

— Conseil international des Unions scientifiques : *I. C. S. U. Review; The Year book of the International Council of scientific Unions* (London), Y 57.

---

(1) Paris, Édition de la documentation française, 1958.
(2) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939).
(3) Direction des Bibliothèques de France, Bibliothèque Nationale, 1959.

— Id. Committee on Space Research (COSPAR) : **Information bulletin**; *Report of first meeting of the Cospar bureau* (Stockholm); *Report of the third Cospar meeting* (Nice).

— Food and Agricultural Organization (FAO). Fisheries biology branch (Rome) : *Current bibliography for aquatic sciences and fisheries.*

— Institut international de statistique : *Revue* (La Haye).

— International lunar Society (Grande Bretagne) : *Journal.*

— Organisation européenne pour la recherche nucléaire (C. E. R. N.) (Genève) : *Courrier C. E. R. N.; Rapport annuel*, O 296.

— Orientation à la fonction internationale (Paris) : *Revue* (*Orientations internationales*), 36 365.

— Union astronomique internationale : *Information bulletin* (Hailsham); *Provisional list of I. A. U. publications* (Hailsham); *Quarterly bulletin on solar activity* (Zürich), Q 40; *Transactions of the International astronomical Union* (Cambridge), T 709.

— Union géodésique et géophysique internationale : *Chronique de l'U. G. G. I.* (Paris), U 121; *Monographie.*

— Id. Association internationale de géodésie : *Travaux* (Paris).

— Union internationale de physique pure et appliquée : *Circulaire d'information* (Paris); *Procès verbal de la* 10e *assemblée générale* (Paris).

— Union internationale de secours : *Revue pour l'étude des calamités* (Genève); R 1 428.

— Union internationale des sciences biologiques : *Bulletin* (Paris); [*Publications*]. Série A (générale) (Paris).

— Union internationale d'histoire et de philosophie des sciences. Division d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris), 46 805.

— Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources : *Assemblée générale : Procès verbaux* (Bruxelles); *Bulletin* (Bruxelles), U 125; 7e *réunion technique.*

— Universités néerlandaises pour la coopération internationale : *Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas*, E 530.

— *Acier-Stahl-Steel, revue internationale des applications de l'acier* (Paris), A 201.

— *L'Enseignement mathématique* (Genève), E 526.

EUROPE.

France.

ANGERS. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Revue*, 13 255.

AUTUN. — Société d'histoire naturelle : *L'Eduen*, 14 485.

BANYULS-SUR-MER. — Université de Paris. Laboratoire Arago : *Bulletin* (*Vie et Milieu*).

BESANÇON. — Université : *Annales scientifiques* 2e *série* (*Botanique, Chimie, Géologie, Mécanique et physique théorique, Médecine et pharmacie, Zoologie et physiologie*), 13 945.

— Id. Observatoire : *Annales*, (A 882A).

— *Annales françaises de chronométrie*, 14 090, (A 1096).

BIARRITZ. — Centre d'études et de recherches scientifiques : *Bulletin*, 13 967.

BORDEAUX. — Société linnéenne : *Actes*, (B 881); *Procès verbaux*, (P 631[A]).

— *Le Botaniste*, 14 705, (B 703).

CHERBOURG. — Société nationale des sciences naturelles et mathématiques : *Mémoires*, 14 015, (M 521).

CLERMONT-FERRAND. — Université. Faculté des sciences : **Annales** (*Géologie-minéralogie; chimie; physique*).

— Id. Observatoire du Puy-de-Dôme : *Bulletin*, (O 94).

DAX. — Société de Borda : *Bulletin*, (B 1418).

GAP. — Société d'études historiques, scientifiques, artistiques et littéraires des Hautes-Alpes : *Bulletin*, 47 490, (B 1300).

GRENOBLE. — Université : *Annales de l'Institut Fourier*, 14 235.

— Id. Faculté des sciences : *Travaux du laboratoire de géologie*, 14 615.

— *Société scientifique du Dauphiné*, (B 1742[1]).

LE MANS. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Bulletin* (*Mémoires*), 47 475, (B 1735).

LILLE. — Laboratoire d'astronomie : *Contributions*.

LYON. — *La France et ses parfums*.

MARSEILLE. — Faculté des sciences : *Annales*, 13 935, (A 310); *Travaux du laboratoire de géologie*.

— Muséum d'histoire naturelle : *Bulletin*, 14 465, (B 2 013).

MONTPELLIER. — Institut botanique de l'Université. Service de la Carte des Groupements végétaux : *Bulletin du service de la carte phytogéographique*. (Série B. : *Carte des Groupements végétaux*).

MULHOUSE. — Société industrielle : *Bulletin*, 20 930, (B 1634).

NANCY. — École nationale des eaux et forêts et Station de recherches et expériences : *Annales*, (A 854[1]).

PARIS. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, 19 050, (B 1861).

— Académie de chirurgie : *Mémoires*, 16 310, (M 502).

— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises*, 16 365.

— Académie des sciences : *Annuaire*, (I 235); *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, 13 980, (C 758).

— Académie nationale de médecine : *Bulletin*, 15 050, (B 894).

— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire*, (A 1280); *Arts et manufactures*, 19 995, (B 914).

— Association amicale des anciens élèves de l'École supérieure de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris : *Annuaire*, (A 2 375).

— Association amicale de secours des anciens élèves de l'École normale supérieure : [*Annuaire*], (A 2 386).

— Association amicale des élèves de l'École nationale supérieure des mines : *Annuaire*, (A 1281).

— Association des Amis des Musées de la Marine : *Neptunia*, 47 195; *Triton*, 47 130.

— Association des anciens élèves de l'École nationale supérieure de chimie : *Annuaire*.

— Association des ingénieurs en anticorrosion : *Bulletin d'informations; Corrosion et anti-corrosion*, 22 330.

— Association française de normalisation : *Courrier de la normalisation*, 21 870.

— Association française pour l'avancement des sciences : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées.*
— Association française pour l'étude des eaux: *Eaux et industries* (*Bulletin mensuel d'information*).
— Association générale des syndicats pharmaceutiques : *Annuaire général de la pharmacie française.*
— Bureau des Longitudes : *Annuaire*, (A 1370); *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs*, (C 921); *Éphémérides nautiques*, (C 921).
— Bureau d'études géologiques et minières : *La chronique des mines d'outre-mer et de la recherche minière*, 14 600, (C 378^{A}).
— Id. Service d'information géologique : *Bulletin trimestriel.*
— Bureau universitaire de statistique et de documentation scolaires et professionnelles : *Annexe statistique au feuillet documentaire*; *Bulletin mensuel* (*Lettre d'information à la presse*); *Enquêtes permanentes sur la situation périodique et les prévisions de l'emploi; Supplément statistique.*
— Bureau Veritas : *Bulletin technique du « Veritas »*, 28 895, (B 2504).
— Centre culturel américain : *Informations et documents.*
— Centre d'information cuivre, laitons, alliages : *Cuivre, laitons, alliages*, 22 340.
— Centre d'information du nickel : *Revue du nickel*, 22 420.
— Centre National de la Recherche Scientifique. Centre de documentation : *Bulletin signalétique*, 13 970-71.
— Centre national de liaison des Ingénieurs, Techniciens, Industriels et Chercheurs : *Centr'In-Tech.*
— Collège de France : *Annuaire*, (A 1499).
— Comité des travaux historiques et scientifiques : *Comptes rendus du Congrès des Sociétés savantes de Paris et des départements*, (C 750).
— Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité : *Revue générale de l'électricité*, 22 245, (L 183).
— Comité national français de géodésie et géophysique : *Compte rendu d'activité.*
— École normale supérieure : *Annales scientifiques*, 13 940 ,(A 1120).
— Expéditions polaires françaises : *Bulletin d'information; Résultats scientifiques;* [*Publications*].
— Institut d'astrophysique : *Contributions.*
— Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Coton et fibres tropicales* 23 495.
— Institut de recherches pour les huiles et oléagineux : *Rapport annuel.*
— Institut géographique national : *Exposé des travaux.*
— Institut Henri Poincaré : *Annales*, (A 870^{A}).
— Institut national de la Recherche agronomique : *Annales* [Série A : *Annales agronomiques*, 14 690, (A 809); Série A *bis* : *Annales de physiologie végétale*; Série B : *Annales de l'amélioration des plantes*; 14 692; Série C : *Annales des épiphyties*, 18 950, (A 1090); Série C *bis* : *Annales de l'abeille*; Série D : *Annales de zootechnie*, 14 785; Série E : *Annales de technologie agricole*, 18 955].
— Institut national de la Statistique et des Études économiques : *Annuaire statistique de la France; Annuaire statistique de la Réunion.*
— Institut océanographique : *Annales*, (A 873).

— Institut Pasteur : *Annales*, 15 470, (A 874).
— Institut scientifique et technique des pêches maritimes : *Revue des travaux*, 14 903.
— Ligue nationale française contre le cancer : *La lutte contre le cancer*, 16 755.
— Marine nationale : *Annuaire de la Marine*, (A 1355).
— Météorologie nationale : *Bulletin annuel du service météorologique de la Métropole et de l'Afrique du Nord.*
— Ministère de l'Air : *Publications scientifiques et techniques*, (P 879[A]).
— Ministère de l'Éducation nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale*, 11 750, 11 962.
— Id. Comité universitaire d'information pédagogique : *L'Éducation nationale*, 11 890.
— Id. Institut pédagogique national : *Documents pour la classe; Dossiers documentaires (Série : information); Informations statistiques (supplément au Bulletin officiel de l'Éducation nationale).*
— Ministère des Affaires étrangères. Direction générale des affaires culturelles et techniques : *Calendrier des réunions et congrès internationaux; Informations scientifiques françaises.*
— Ministère des Armées : *Mémorial de l'Artillerie française*, 29 915, (M 677 *bis*).
— Ministère des Finances : *Statistiques et études financières.*
— Ministère du Travail et de la Sécurité sociale. Direction des services de sélection : *Bulletin du Centre d'études et recherches psychotechniques*, 13 400.
— Muséum national d'histoire naturelle : *Mémoires* (Série A : *Zoologie*), (M 576[A]).
— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique*, 14 105, (B 854).
— Office de la Recherche scientifique et technique outre-mer : *L'Agronomie tropicale*, 18 935; *Annuaire hydrologique de la France d'outre-mer; Café, Cacao, Thé*, 19 028; *Riz et Riziculture*, 19 160.
— Office national d'études et de recherches aéronautiques : *Notes techniques; Publications; La Recherche aéronautique*, 20 505.
— Palais de la Découverte : *Conférences.*
— Préfecture de la Seine : *Bulletin bibliographique mensuel*, 47 018.
— Presses universitaires de France : *Moisson de l'esprit*, 27 425,
— Service historique de la marine : *La revue maritime*, 29 400, (R 1025).
— Services de santé des armées. Section technique de recherches et d'études : **Revue des Corps de santé des armées.**
— Service hydrographique de la marine : *Annuaire des marées; Avis aux navigateurs*, (A 2647); *Cartes; Feux et signaux de brume; Instructions nautiques* (I 285[A]); *Radiosignaux.*
— Id. Comité central d'océanographie et d'études des côtes : *Cahiers océanographiques*, 48 250.
— Société amicale de secours des anciens élèves et Société des amis de l'École polytechnique : *Annuaire des anciens élèves de l'École polytechnique.*
— Société anonyme Heurtey : *Bulletin d'informations.*
— Société astronomique de France : *L'Astronomie*, 14 100, (A 2471).
— Société chimique de France : *Bulletin*, 14 275, (S 413).
— Société de biologie et de ses filiales : *Comptes rendus des séances*, 14 665, (C 675).
— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physicochimie biologique*, 14 345, (J 368).

— Société de géographie : *Annales de géographie*, 48 170, (A 837).
— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *L'industrie nationale* (*Comptes rendus et conférences*), 20 680.
— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin*, 15 680, (B 1488).
— Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Arts et métiers*, 20 000, (B 2 506).
— Société des explorateurs et des voyageurs français : *Cahiers des explorateurs.*
— Société des ingénieurs civils de France : *Annuaire*, (A 1403); *Bulletin*, 20 292, (B 1537); *Mémoires*, 20 293, (M 583).
— Société française de physiologie végétale : *Bulletin.*
— Société française des électriciens : *Bulletin*, 22 098, (B 1644).
— Société géologique de France : *Bulletin*, 14 570, (B 1619); *Compte rendu sommaire des séances*, 14 610, (C 767); *Mémoires*, (M 535).
— Société mathématique de France : *Bulletin*, 14 120, (B 1658).
— Société météorologique de France : *La Météorologie*, 14 602, (M 794[1]).
— Syndicat de la Presse scientifique : *La Presse scientifique*, (P 466).
— Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Responsables*, 9 355, (E 18).
— Union technique de l'électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique de l'électricité.
— *Agriculture pratique* (*L'*), 17 940, (A 299).
— *Annales de chimie*, 14 230, (A 832).
— *Annales de génétique* (*Semaine des hôpitaux*).
— *Annales de physique*, 14 240, (A 832).
— *Annales des ponts et chaussées*, 28 205, (A 1473).
— *Anthropologie* (*L'*), 14 630, (M 129).
— *Arts et métiers.* — Voir Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers.
— *Bulletin des sciences mathématiques*, 14 125, (B 1843).
— **Cahiers du Pacifique.**
— *Ingénieurs et techniciens*, 20 205.
— *Journal de mathématiques pures et appliquées*, 14 170, (J 467).
— *Mémorial des sciences mathématiques*, (M 683[1]).
— *Mesures et contrôle industriel*, 23 110.
— *Nature* (*La*), 14 020, (N 52).
— *Oléagineux*, 14 370.
— *Progrès médical* (*Le*), 15 285, (P 684).
— *Revue de l'Enseignement supérieur*, 13 250.
— *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de l'Association française pour l'avancement des sciences* et *Bulletin administratif*, 14 040, (R 1362).
— *Tables de constantes et données numériques*, (T 18).
— *Technique moderne* (*La*), 20 310, (T 50).
— *Terres australes et antarctiques françaises* (*T. A. A. F.*).

ROUEN. — *Revue des Sociétés savantes de Haute-Normandie*, 47 955.

SACLAY. — Commissariat à l'Énergie atomique. Centre d'études nucléaires de Saclay. Service de documentation : *Bulletin d'information scientifique et technique*, 14 315; *Rapport C. E. A.; Série « bibliographies »*.

STRASBOURG. — Université. Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine : *Bulletin*, 14 585, (A 63), *Mémoires*, (M 1017).

TOULON. — Académie du Var : *Bulletin*, 47 410, (B 2 526).

TOULOUSE. — Académie des sciences, inscriptions et belles-lettres : *Mémoires*, (H 74).

TROYES. — Société académique d'agriculture, des sciences, arts et belles-lettres du département de l'Aube : *Procès-verbaux des séances*, 47 880.

Albanie.

TIRANA. — Université : *Buletin i Universitetit shtetëror të Tiranës* (*Seria shkencat natyrore*; *Seria shkencat shoqerore*), B 1754.

Allemagne.

BERLIN. — Deutsche Akademie der Landwirtschaftswissenschaften : *Sitzungsberichte*, D 210.

— Deutsche Akademie der Wissenschaften : *Abhandlungen* (*Klasse für Chemie, Geologie und Biologie; Klasse für Mathematik, Physik und Technik; Klasse für Medizin*), A 83; *Monatsberichte; Sitzungsberichte* (*Klasse für Chemie, Geologie und Biologie; Klasse für Mathematik, Physik und Technik*), S.778; *Vorträge und Schriften.*

— Id. Institut für reine Mathematik : *Mathematische Nachrichten*, M 339; *Zentralblatt für Mathematik und ihre Grenzgebiete*, Z 276.

— Id. Naturwissenschaftliche, technische und medizinische Institute : *Tätigkeitsbericht der Forschungsgemeinschaft.*

BERLIN-DAHLEM. — Botanischer Garten und Museum : *Willdenowia* (*Mitteilungen*), W 272.

BERLIN-TREPTOW. — Archenhold-Sternwarte : *Mitteilungen; Vorträge und Schriften.*

BERLIN-WILMERSDORF. — **Archive for history of exact sciences.**

BONN. — Naturhistorischer Verein der Rheinlande und Westfalens : *Decheniana*, D 113.

BRAUNSCHWEIG. — Deutsche physikalische Gesellschaften : *Physikertagung Berlin.*

FRANKFURT AM MAIN. — Institute für angewandte Geodäsie : *Mitteilungen* (*Abt. II des deutschen geodätischen Forschungsinstituts*), M 1205; *Nachrichten aus dem Karten-und Vermessungswesen* (*Reihe I* : *Deutsche Beiträge und Informationen*), N 25.

GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften : *Göttingische gelehrte Anzeigen*, G 404.

— Id. Mathematisch-physikalische Klasse : *Nachritchten*, N 28.

HALLE AM SAALE. — Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Math.-natürwissenschaftliche Reihe*), W 342.

HANAU AM MAIN. — Wetterauische Gesellschaft für die gesamte Naturkunde zu Hanau : *Jahresberichte.*

HANNOVER. — Bundesanstalt für Bodenforschung und geologische Landesanstalt der Bundesrepublik Deutschland : *Beihefte zum geologischen Jahrbuch*, B 255; *Geologisches Jahrbuch*, G 238.

HEIDELBERG. — Astronomisches Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht*, A 2 683.

HEIDELBERG-KÖNIGSTUHL. — Landessternwarte : *Mitteilungen*; *Veröffentlichungen.*

IÉNA. — Friedrich-Schiller-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe*), W 337.

— Université. Bibliothèque : *Claves Ienenses* (*Veröffentlichungen der Universitätsbibliothek Iena*).

LEIPZIG. — Karl-Marx-Universität : *Wissenschaftliche Zeitschrift* (*Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe*), W 341.

MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-natürwissenschaftlichen Klasse*, A 91.

MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften : *Jahrbuch*, B 211.

— Id. Deutsche geodätische Kommission : [*Veröffentlichung*] (*Reihe A : Höhere Geodäsie*, puis *Theoretische Geodäsie; Reihe B : Angewandte Geodäsie; Reihe C : Dissertationen*), D 246.

— Id. Math.-natürwissenschaftliche Klasse : *Abhandlungen*, B 210; *Sitzungsberichte*, B 212.

OFFENBACH A/MAIN. — Deutsche Wetterdienst : *Die Grosswetterlagen Mitteleuropas*, G 574, *Monatlicher Witterungsbericht*, M 1313.

POTSDAM. — Astrophysikalische Observatorium : *Mitteilungen*, M 1194.

— Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Geomagnetische Institut Potsdam : *Abhandlungen; Jahrbuch des Adolf-Schmidt Observatoriums für Erdmagnetismus in Niemegk mit wissenschaftlichen Mitteilungen.*

Autriche.

WIEN. — Österreichische Akademie der Wissenschaften : *Almanach*, O 399.

— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger*, O 400; *Monatshefte für Chemie*, M 1321, *Sitzungsberichte*, (I : *Biologie*, *Mineralogie*, *Erdkunde und verwandte Wissenschaften;* II : *Mathematik*, *Astronomie*, *Physik*, *Meteorologie und Technik*), O 402.

— *Neue Physik.*

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Bulletin*, A 143; *Mémoires*, A 150 et 151.

— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin*, B 1859.

— Académie royale des sciences d'outre-mer : *Bulletin des séances; Mémoires in-4°* *et in-8°* (*Classe des sciences naturelles et médicales*, A 157*; Classe des sciences techniques*, A 158).

— Institut des Parcs nationaux du Congo belge : *Exploration du Parc national Albert.*

— Institut interuniversitaire des sciences nucléaires : *Monographie.*

— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin*, B 1906; *Mémoires*, M 574.

— Jardin botanique de l'État : *Bulletin*, B 2099; *Flore générale de Belgique.*

— Société belge de géologie, de paléontologie et d'hydrologie : *Bulletin*, B 1988.

— Société royale zoologique de Belgique : *Annales*, A 1418.

GAND. — Rijksuniversiteit te Gent : *Algemeen Programma der Leergangen*, R 1512. *Plechtige opening der Leergangen.*

— *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, A 2221.

LIÈGE. — Société géologique de Belgique : *Annales* (*Bulletin* et *Mémoires*), A 1412 et 1413.

— Société royale des sciences : *Bulletin*, B 2030; *Mémoires*, M 589.

— *Archives de biologie*,

LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales*, A 1419; *Revue des questions scientifiques*, R 1335.

MONS. — *Mathesis*, M 342.

TERVUREN. — Ministère du Congo belge et du Ruanda-Urundi. Commission de géologie : *Carte géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi.*

UCCLE. — Institut royal météorologique de Belgique : *Contributions*, I 615; *Observations ionosphériques* (*Station de Dourbes*); *Publications* (Séries A, B), I 619.

— Observatoire royal de Belgique : *Communications*, C 1258.

Bulgarie.

SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Comptes rendus* (*Doklady bolgarskoï Akademii nauk*), C 1058; *Katalog na izdanijata na BAN.*

Citta' del Vaticano.

CASTEL GANDOLFO. — Specola astronomica Vaticana : *Comunicazione*, S 1200; *Ricerche astronomiche*, R 1481.

Danemark.

AARHUS. — Societates mathematicæ daniæ, fenniæ, islandiæ, norvegiæ, svegiæ : *Mathematica scandinavica*, M 320.

— Université : *Aarsberetning; Acta Jutlandica* (*Aarsskrift for Aarhus Universitet*), A 298.

CHARLOTTENLUND. — Danske meteorologiske Institut : *Communications magnétiques*, P 1465; *Publikationer*, P 1463.

KOBENHAVN (COPENHAGUE). — Danish atomic energy commission : *Report on the activities.*

— Danmarks Institut for international udveksling af videnskabelige publikationer (Institut danois des échanges internationaux de publications scientifiques et littéraires) : *Bibliografisk fortegnelse over statens tryksager.*

— Geodaetisk Institut : *Bulletin of the seismological station* (*Nord, Scoresbysund*), B 2420; *Geodætisk Instituts Skrifter* (*Mémoires*), G 146.

— Kommissionen for Videnskabelige Undersøgelser i Grønland : *Meddelelser om Grønland*, M 416.

— Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab (Académie royale des sciences et des lettres) : *Biologiske Skrifter*, B 729; *Matematisk-fysiske Meddelelser*, M 294.

Espagne.

BARCELONE. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato Alonso de Herrera. Instituto municipal de ciencias naturales : *Collectanea botanica a Barcinonensi botanico Instituto edita*, C 996.

— Instituto d'estudis catalans : *Cartell de premis*.

— Real Academia de ciencias y artes : *Memorias*, M 677; *Nomina del personal academico y annuario de la corporation*, R 220.

GRANADA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Universidad. Instituto « Lopez-Neyra » de parasitologia : *Revista iberica de parasitologia*, R 1110.

MADRID. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos*, E 729.

— Id. Instituto « Jorge Juan » de matematicas y la Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica*, G 7; *Revista matematica hispano-americana*, R 1135.

— Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica*, R 836.

— Id. Voir Real Sociedad española de fisica y quimica.

— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles » : *Anales* (*Anales del Jardin botanico de Madrid*), A 1267.

— Id. Instituto de edafologia y agrobiologia : *Anales de edafologia y agrobiologia*, A 1211.

— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española*, M 886.

— Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » : *Farmacognosia*, F 111.

— Id. Id. Laboratorio de citogenetica : *Genetica iberica*, G 130.

— Id. Patronato « Diego Saavedra Fajardi ». Instituto de estudios africanos : *Archivos*, A 2340.

— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos*, E 728.

— Id. Instituto « Nicolas Antonio » : *Bibliotheca hispana* (Seccion segunda : *Ciencias*), B 618.

— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica : *Revista de ciencia aplicada*, R 776.

— Id. *Instituto del hierro y del acero*, I 679.

— Id. Instituto nacional de racionalizacion del trabajo : *Revista*, R 1029.

— Id. Instituto tecnico de la construccion y del cemento : *Informes de la construccion*, I 532.

— Id. Patronato « Sant ago Ramon y Cajal ». Departamento de farmacia galenica y Sociedad española de farmacotecnia : *Galenica acta*, G 18.

— Id. Instituto de medicina experimental : *Archivos de medicina experimental*, A 2326.

— Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia*, E 554; *Graellsia, revista de entomologos espanoles*, G 521.

— Observatorio astronomico : *Anuario*, A 1939; *Boletin astronomico*, B 967.

— Real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Anuario; Memorias*, M 676; *Revista*, R 907.

— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales* (A : *Fisica;* B : *Quimica*), A 1243.

— Real Sociedad española de historia natural : *Boletin* (Seccion *biologica*, Seccion *geologica*), B 1061.

— Universidad : *Discurso* (*Apertura del curso academico...*); *Guia*, G 593; *Revista*, R 930.

— Id. Facultad de ciencias. Seminario de astronomia y geodesia : *Publicaciones*, P 1367.

San Fernando (Cadiz). — Instituto y Observatorio de marina : *Almanaque nautico*, A 842; *Efemérides astronómicas.*

Valencia. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de ciencias medicales : *Archivos español de morfologia*, A 2301.

Zaragoza. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica. Instituto del combustible : *Combustibles*, C 1069.

Finlande.

Helsinki. — Astronomical Observatory : *Publications.*

— Finnische geodätische Institut : *Suomen geodeettisen laitoksen julkaisuja* (*Veröffentlichungen*), S 1875.

— Geofysiikan Seura (Geophysical Society of Finland) : *Geophysica*, G 250.

— Helsingin Yliopisto. Meteorologian laitos (University. Institute of Meteorology) : *Mitteilungen*, H 192.

— Merentutkimuslaitoksen (Havsforskinstitutet) (Institute of marine research) : *Julkaisu* (*Skrift*), M 754.

— Societas geographica fenniæ : *Fennia*, F 189.

— Societas scientiarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten) : *Årsbok-Vuosikirja*, S 965; *Bidrag till kännedom af Finlands natur och folk*, B 649; *Commentationes biologicæ*, C 1124; *Commentationes physico-mathematicæ*, C 1126.

— Suomalaisen Tiedeakatemia (Academia scientiarum fennica) : *F*(*olklore*) *F*(*ellows*) *Communications*, F 24; *Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften* (*Proceedings*), S 779; *Toimituksia* (*Annales Academiæ scientiarum fennicæ* (I. *Mathematica;* II. *Chemica;* III. *Geologica-geographica;* IV. *Biologica;* V. *Medica-anthropologica;* VI. *Physica*), A 1370.

— Id. Geophysikalische Observatorium : *Veröffentlichungen*, V 162.

Otaniemi. — Geologinen Tutkimuslaitos : *Bulletin de la Commission géologique de Finlande*, B 1965; *Guide to the publications of the geological survey of Finland, 1879-1960*; *Suomen geologinen Kartta* (*Geological map of Finland*); *Suomen geologinen Yleiskartta* (*the general geological map of Finland*).

Turku [Abo]. — Académie : *Acta Academiæ Aboensis* (*Mathematica et physica*), A 207.

Grande-Bretagne.

CAMBRIDGE. — Observatories : *Report of the observatories syndicate; Reprints*, C 153.
— Philosophical Society : *Biological reviews*, B 721; *Proceedings*, P 993.
EDINBURGH. — Geological Society : *Transactions*, T 689.
— Royal physical Society : *Proceedings*, R 1786.
— Royal Society : *Proceedings (Section B : Biology)*, P 1073; *Transactions*, T 731; *Year book*, Y 76.
GLASGOW. — University : *Calendar*, G 398.
HAILSHAM. — Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical almanac*, A 937; *The astronomical ephemeris*, N 292.
— Royal Greenwich Observatory : *Bulletins; Greenwich observations.*
HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report*, R 1760; *Rothamsted memoirs on agricultural science*, R 1762.
HARWELL. — United Kingdom Atomic Energy Authority. Research Group : [*Publications*] (*Unclassified*).
— Id. The national Institute for research in nuclear science: *Annual report*, A 1777.
LONDON. — British aluminium Company : *Light metals bulletin*, L 320.
— Chemical Society : *Journal*, J 646; *Proceedings*, P 996.
— Ciba Foundation : *Colloquia on ageing; Colloquia on endocrinology*, C 815; *Report; Study group; Symposium.*
— Falkland Islands dependencies survey : *Scientific reports*, F 67.
— Geological Society : *Proceedings*, P 1008; *Quarterly journal*, Q 72.
— Institution of electrical engineers : *Science abstracts* (A : *Physics abstracts*, P 482; B : *Electrical engineers abstracts*, E 342).
— Institution of mechanical engineers : *The Chartered mechanical engineer*, C 636; *Proceedings of the automobile division*, P 1024; *Proceedings of the Institution of mechanical engineers*, P 1024.
— Linnean Society : *Journal* (*Botany, Zoology*), J 759; *Proceedings*, P 1033.
— Mathematical Society : *Proceedings*, P 1035.
— Meteorological Office : *Geophysical memoirs*, G 256; *Monthly weather report*, M 1493; *The observatories' year book*, O 46; *Professional notes*, M 831; *Report for the year;* **Scientific paper.**
— The Mond Nickel Company : *The Nickel bulletin*, N 587; *Revue Inco-Mond.*
— Nautical Almanac Office : Voir HAILSHAM.
— Royal astronomical Society : *Monthly notices*, M 1440; **The quarterly journal.**
— Royal geographical Society : *Geographical journal*, G 167.
— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings*, P 1066; *Record*, R 244.
— Royal Society : *Biographical memoirs of fellows*, B 702; *Notes and records*, N 795; *Philosophical transactions*, P 440; *Proceedings* (*Series A : Mathematical and physical sciences; Series B : Biological sciences*), P 1074; *Year book*, Y 75.
— Royal Society of medicine : *Proceedings*, P 1075.
— Science Museum library : *List of accessions to the library*, S 380.

— Trans-antarctic expedition committee. Trans-antarctic expedition 1955-1958 : *Scientific reports.*
— United Kingdom atomic energy authority : *Guide to U. K. A. E. A. documents.*
— Id. Voir HARWELL.
— *Electrical review*, E 349.
— *Endeavour*, E 465.
— *Nature*, N 257.
— *Platinum metals review*, P 566.
— *Progress*, P 1138.

LONG ASHTON. — University of Bristol. Agricultural and horticultural research Station (The National fruit and cider Institute) : *The annual report*, A 1672.

MANCHESTER. — Literary and philosophical Society : *Memoirs and proceedings*, M 601.

OXFORD. — *Oxford economic papers*, O 509.

RAINHAM. — *Murex review*, M 1625.

SANDWICH. — *Petbow magazine.*

TEDDINGTON. — National physical laboratory : *Quarterly list of papers published; Symposium.*

WORMLEY. — National Institute of oceanography : *Discovery reports*, D 431.

Grèce.

ATHÈNES. — Académie d'Athènes : *Praktika*, P 821.
— National Observatory : *Memoirs* (*Series I. Astronomy*).

Hongrie.

BUDAPEST. — Banyaszati kutato Intezet (Hungarian research Institute for mining) : *Publications.*
— Magyar tudomanyos Akademia (Academie scientiarum hungaricæ) : *Acta agronomica*, A 214; *Acta biologica*, A 237; *Acta botanica*, A 242; *Acta chimica*, A 249; **Acta chirurgica** ; *Acta mathematica*, A 306; *Acta medica*, A 307; *Acta microbiologica*, A 327; *Acta morphologica*, A 330; **Acta paediatrica**; *Acta physica*, A 381; *Acta physiologica*, A 385; *Acta technica*, A 420; *Acta veterinaria*, A 436; *Acta zoologica*, A 441; *Magyar tudomany*, M 104.
— Vizgazdàlkodàsi tudomànyos kutató Intézet. (Institut de recherches de ressources hydrauliques) : *Registre national des sources*; *Tanulmànyok is kutatasi eredmények; Vizügyi Közlemények* (*Revue d'hydraulique*), V 384.

SZEGED. — Université. Institut Bolyai : *Acta scientiarum mathematicarum*, A 433.

Irlande.

DUBLIN. — Royal Dublin Society : *The economic proceedings*, E 129; *The scientific proceedings* (*New Series; Series A, Series B*), S 417).
— Royal Irish Academy : *Proceedings* (Sections A, B, C), P 1067.

Italie.

Asso. — *Scientia*, S 400.

Catania. — Accademia gioenia di scienze naturali in Catania : *Atti*, A 2747; *Bollettino delle sedute*, B 1358.

— Osservatorio astrofisico : *Annuario*, O 386; *Pubblicazioni*, O 387.

Firenze. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesia e scienze affini*, B 1361; *l'Universo*, U 555.

Messina. — Societa peloritana di scienze fisiche, matematiche e naturali : *Atti*, A 2767.

Milano. — Accademia medica lombarda : *Atti*.

— Associazione italiana della stampa tecnica, scientifica e periodica : *Bibliografica farmaceutica*, A 2651.

— Istituto lombardo di scienze e lettere : *Memorie; Rendiconti* (A : *Scienze matematiche, fisiche e geologiche;* B : *Scienze biologiche e mediche*), I 1048.

— Società lombarda di scienze medico-biologiche : *Atti*, A 2763.

Modena. — Accademia nazionale di scienze, lettere e arti : *Atti e memorie*, A 167.

— Università. Osservatorio geofisico : *Pubblicazioni*, P 1298.

Napoli. — Società italiana di biologia sperimentale : *Bollettino*, B 1339.

— Società nazionale di scienze, lettere ed arti : *Rendiconti dell'Accademia delle scienze fisiche e matematiche*, R 380.

Padova. — Università : *Rendiconti del Seminario matematico*, R 375.

Palermo. — Circolo matematico : *Rendiconti*, R 372.

— Istituto botanico e Giardino coloniale di Palermo : *Lavori*, L 118.

Pise. — Università. Facolta d'ingegneria : *Pubblicazioni*, P 1302.

Roma. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario*, A 1834; *Atti* (*Memorie, Rendiconti : classe di scienze fisiche, matematiche e naturali; Rendiconti delle adunanze solenni; Quaderno* (*Problemi attuali di scienze e di cultura*), A 2750.

— Accademia nazionale dei XL : *Rendiconti*, A 169.

— Consiglio nazionale delle ricerche : *La Ricerca scientifica*, R 1480.

— Istituto superiore di sanità : *Rendiconti*, I 1056.

— Ministero dell' agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzione agricola : *Annali della sperimentazione agraria*, A 1494.

— **Cultura medica.**

Torino. — Accademia delle scienze : *Atti* (I. *Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali*), A 2745; *Memorie*, M 699.

Trieste. — Istituto sperimentale talassografico : *Annuario*; *Pubblicazioni*, I 1057.

— Osservatorio geofisico sperimentale : *Bollettino di geofisica teorica ed applicata; Pubblicazioni*, T 390.

Venezia. — Consiglio nazionale delle ricerche. Centro nazionale di studi talassografici : *Archivio di oceanografia e limnologia*, A 2253.

— Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti* (*Classe di scienze matematiche e naturali; parte generale e atti ufficiali*), I 1063.

Luxembourg.

LUXEMBOURG. — Institut Grand-ducal de Luxembourg. Section des sciences naturelles, physiques et mathématiques : *Archives*, I 597.

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Annales*, A 1392; *Bulletin*, B 1904.

Norvège.

BERGEN. — Geophysical commission : *Annual report.*

— Norske Institutt for kosmisk fysikk : *Publikasjoner*, P 1460.

BLINDERN (OSLO). — Université. Matematisk Institut : *Nordisk matematisk tidskrift*, N 670.

OSLO. — Norske ingeniørorening og den polytekniske forening : *Teknisk ukeblad*, T 203.

— Det Norske meteorologiske Institutt : *Norsk meteorologisk Årbok*, N 724.

— Norske videnskaps-Akademi : *Astrophysica norvegica*, A 2684; *Geofysiske publikasjoner* (*Geophysica norvegica*), G 152.

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Excerpta medica Foundation : *Excerpta medica* (Section II : *Physiology, Biochemistry and Pharmacology*; Section XVI : *Cancer*), E 843.

— Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek; Proceedings* (Séries A : *Mathematical sciences;* B : *Physical sciences;* C : *Biological and medical sciences*), K 278; *Verhandelingen* (*Afd. Natuurkunde*), V 99.

— Stichting Physica (Fondation Physica) : *Physica* (Série IV A des *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*), P 476.

— Wiskundig Genootschap : *Nieuw archief voor wiskunde*, N 598; *Wiskundige opgaven met de oplossingen*, W 324.

DE BILT. — Koninklijk Nederlands meteorologische Instituut : *Jaarboek A* (*Meteorologie*); *Jaarboek B* (*Aardmagnetisme*); *Meteorologische en oceanografische waarnemingen...*; *Seismic records at De Bilt; Synoptic and upper air observations in the Netherlands.*

DEN HELDER. — Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* (Série IV B) : *Archives néerlandaises de zoologie*, A 2223.

GRONINGEN. — University. Kapteyn astronomical laboratory : *Publications*, P 1435.

LEIDEN. — University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications*, C 1265.

'S GRAVENHAGE. — Fondation des Universités néerlandaises pour la Coopération internationale : *Enseignement supérieur et recherches scientifiques aux Pays-Bas*, E 530.

— Nederlandsche centrale organisatie voortoegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek : *Jaarverslag.*

Pologne.

BIALYSTOK. — Akademia medyczna im. Juliana. Marchlewskiego : *Roczniki* (*Annales Academiæ medicæ Bialostocensis*); *Sklad osobowy i program wykladów.*

KRAKOW. — Polska Akademia nauk. Komitet astronomii : *Rocznik astronomiczny Obserwatorium Krakowskiego*, R 1698.

— Polskie Towarzystwo geologiczne (Société géologique de Pologne) : *Rocznik Polskiego towarzystwa geologicznego* (*Annales*), R 1707.

LUBLIN. — Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales* (Sectio AA : *Physica et Chemia;* Sectio C; Sectio D : *Medicina*; Sectio DD : *Medicina veterinaria;* Section E : *Agricultura*), A 1462.

POZNAN. — Poznanskie Towarzystwo Przyjaciol nauk (Société des amis des sciences et des lettres) : *Bulletin* (Série B : *Sciences mathématiques et naturelles;* Série C : *Médecine;* Série D : *Sciences biologiques*), B 2002.

— Id. Wydzial lekarski : *Prace Komisji medycyny doswiadczalnej.*

— Id. Wydzial matematyczno-przyrodniczy : *Prace Komisji biologicznej*, P 790; *Prace Komisji nauk rolniczych i leśnych*, P 796.

— Id. Wydzial nauk technicznych : **Prace komisji nauk podstawowych stosowanych.**

— Uniwersytet im. Adama Mickiewicza : *Spis wyktadow*, U 558.

WARSZAWA. — Centralny Instytut dokumentacji naukowo technicznej (Institut central de documentation technique et scientifique) : *Obzor pol'skoj tekhničeskoj literatury* (*Polish technical abstracts*), O 62.

— Panstwowy Instytut hydrologiczno-meteorologiczny (Institut hydrologique et météorologique de Pologne) : *Wiadomości sluzby hydrologicznej i meterologicznej* (*Bulletin du service hydrologique et météorologique*), W 229; *Catalogue of publications*; *Gazeta obserwatora P.I.H.M.*; *Opady atmosferyczne* (*Precipitations*); *Prace; Rocznik* (*Annuaire*); *Rocznik fenelagieczny* (*Annuaire phénologique*), R 1701.

— Polska Akademia nauk (Académie polonaise des sciences) : *Bulletin de l'Académie polonaise des sciences* (*Série des sciences biologiques; Série des sciences chimiques; Série des sciences chimiques, géologiques et géographiques; Série des sciences géologiques et géographiques; Série des sciences mathématiques, astronomiques et physiques*), B 1857; *Nauka Polska*, N 280; *The review of the polish academy of sciences*, R 670; *Zeszyty problemowe nauki Polskiej*, Z 292.

— Id. Distribution centre for scientific publications : *Quarterly review of scientific publications* (Séries A : *Social sciences*; B : *Biological sciences;* C : *Pure and technical sciences*), Q 93.

— Id. Instytut biologii doswiadczalnej im. M. Nenckiego : *Acta biologiae experimentalis*, A 236; *Polskie archiwum hydrobiologii*, P 654.

— Id. Instytut fiziki : *Acta physica polonica*, A 383.

— Id. Polskie Towarzystwo fiziologiczne (Litterae Societatis physiologorum polonorum) : *Acta physiologica polonica*, A 388.

— Id. Wydzial nauk medycznych : **Acta medica polonica**; *Rozprawy wydzialu nauk medycznych*, R 1805.

— Polskie Towarzystwo botaniczne : *Acta societatis botanicorum poloniæ*, A 409; *Monographiæ botanicæ*, M 1372.

— Université : **Roczniki Uniwersytetu Warszawskiego.**

Wrocław. — Polska Akademia nauk (Académie polonaise des sciences). Instytut matematyczny : *Colloquium mathematicum,* C 1031; *Studia mathematica,* S 1694; *Zastosowania matematyki,* Z 49.

— Polskie Towarzystwo zoologiczne : *Zoologica poliniæ* (*Archivum societatis zoologorum poloniæ*), Z 329.

— Polski Zwiazek entomologieczny (Société polonaise des entomologistes) : *Klucze do oznaczania owadow Polski,* K 173; *Polskie pismo entomologiczne* (Série B : *Entomologia*), P 656.

— Wroclawskie towarzystwo naukowe (Société des sciences et des lettres de Wroclaw) : **Annales Silesiae**; *Prace,* P 806; *Sprawozdania,* S 1252.

Portugal.

Coimbra. — Universidade. Museu e Laboratorio mineralogico e geologico : *Memórias e noticias,* M 1640.

— Id. Observatorio astronomico : *Efemerides astronómicas,* E 254.

Lisboa. — Serviços geológicos de Portugal : *Comunicacões,* C 1321.

— *Gazeta de matemática,* G 64.

— *Portugaliae mathematica,* P 714.

Porto. — Faculdade de ciências : *Anais,* A 1155.

Setubal. — *Previsâo do tempo,* P 887.

Roumanie.

Bucuresti. — Academia Republicii populare romîne : *Analele,* A 1196; *Bilioteca de biologie vegetale; Biglioteca de geologia și pateontologia; Biblioteca de zootehnie și medicina veterinaria*; *Biblioteca matematica; Biblioteca medicală; Biblioteca stiintelor tehnice;* « **Colectia teoria probabilitătilor** »; *Comunicările,* C 1824 : *Fauna Republicii populare romîne;* **Problème de morfopatologie**; *Revue de chimie,* R 1258; *Revue de géologie et de géographie,* R 1266; *Revue de mathématiques pures et appliquées,* R 1309; *Revue de physique,* R 1313; *Revue des sciences médicales,* R 1337; *Studii și cercetări de astronomie și seismologie; Studii și cercetări de biologie* (*seria biologie animală, biologie vegetală*), S 1762; *Studii și cercetări de chimie,* S 1763.

— Id. Biblioteca : *Seria de biobibliografii; Studii și cercetări de bibliologie,* S 1761.

— Id. Centre de recherches de biologie : *Revue de biologie,* R 1257.

— Id. Centrul de cercetări metalurgice : *Revue roumaine de métallurgie; Studii și certari de metalurgie,* S 1777.

— Id. Comisia de automatizare : *Probleme de automatizare.*

— Id. Comisia pentru ocrotirea monumentelor naturii : *Ocrotirea naturii.*

— Id. Institutul de biochimie : *Studii și cercetări de biochimie.*

— Id. Institutul de endocrinologie « Prof. C. I. Parhon » : *Studii și cercetări de endocrinologie,* S 1765.

— Id. Id. Centrul de cercetari antropologie : *Probleme de antropologie,* P 937.

— Id. Institutul de energetica : *Revue d'électrotechnique et d'énergétique,* R 1248; *Studii și cercetări de energetica,* S 1766.

— Id. Institutul de fizică atomică și Institutul de fizică : *Studii și cercetări de fizică*, S 1767.
— Id. Institutul de fiziologie normala și patologica « Dr. D. Danielopolu » : *Studii și cercertări de fiziologie*, S 1768.
— Id. Institutul de ftiziologie : **Probleme de tuberculoza.**
— Id. Institutul de geologie, geofizică și geografie : *Monografia geografica a republicii populare romîne; Probleme de geografie*, P 938; *Studii și cercetări de geologie*, S 1769; [*Publications*].
— Id. Institutul de inframicrobiologie : *Studii și cercetări de inframicrobiologie*, S 1770.
— Id. Institutul de matematica : *Monografii asupra teoriei algebrice à mecanismelor automate; Studii și cercetări matematice*, S 1782.
— Id. Institutul de mecanică aplicată « Traian Vuia » : *Revue de mécanique appliquée*, R 1310; *Studii și cercetări de mecanică aplicată*, S 1775.
— Id. Institutul de medicină internă : **Studii și cercetari de medicina internă.**
— Id. Institutul de neurologie « I. P. Pavlow » : *Culegere de studii și monografii de neurologie; Studii și cercetări de neurologie*, S 1778.
— Id. Institutul de terapeutica : *Probleme de terapeutica*, P 940.
— Id. Observatoriu din București : *Anuarul*, A 1973.
— Id. Id. Secteur solaire : *Bulletin solaire.*
— Institutul politehnic : *Buletinul.*
— Muséum d'histoire naturelle « Gr[igore] Antipa » : **Travaux.**
— Societatea de științe matematice și fizice din R. P. R. : *Bulletin mathématique*, B 2159.

Cluj. — Academia Replublicii populare romîne. Filiala Cluj : *Studii și cercetări de agronomie*, S 1760; *de biologie*, S 1762; *de chimie*, S 1764.
— Id. Institutul de calcul : *Studii și cercetări de matematică*, S 1774.
— Id. Institutul de cercetări medicale : *Studii și cercetări de medicină*, S 1776.
— Id. Observatoire astronomique : *Bulletin solaire.*
— Institutul politehnic din Jași : *Buletinul*, B 1764.
— Université : *Analele științifice ale Universității « Al. I. Cuza » din Iași* (I. *Matematică, fizică, chimie*), A 1201.

Timișoara. — Academia Republicii populare romine. Baza de cercetări stiintifice : *Studii și cercetări* (*Științe agricole; Științe chimice; științe medicale; științe tehnice*), S 1783.

Suède.

Djursholm. — Institut Mittag-Leffler : *Acta mathematica*, A 305.

Göteborg. — Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Bihang*, B 655; *Handlingar* (*Meddelanden från Göteborgs musei zoologiska avdelning*); Serie B : *Meddelanden från oceanografiska institutet i Göteborg*, M 374.
— Svenska Växtgeografiska sällskapet : *Acta phytogeographica suecica*, A 391.

Lund. — Université : *Lunds Universitets årsskrift*, A 432.

Stockholm. — Fondation Nobel : *Les prix Nobel*, P 923.
— Kungl. Svenska Vetenskapsakademien : *Arkiv för astronomi*, A 2436; *Arkiv för fysik*, A 2438; *Arkiv för kemi*, A 2440; *Arkiv för matematik*, A 2441; *Arkiv*

för mineralogi och geologi, A 2442; *Årsbok*, K 397; *Handlingar*, K 399; *Sveriges Statskalender*, S 2032.

— Id. Naturskyddskommitté : *Skrifter i naturskyddsärenden*, K 400.

— Observatorium : *Annaler* (*Astronomiska iakttagelser och undersökningar a Stockholms Observatorium*), S 1604.

— Sveriges geologiska Undersökning : *Oversiktskartor med beskrivningar;* [*Publications*] (Ser. Aa *Kartblad i skalan*).

Uppsala. — Société médicale : *Uppsala Läkareförening Förhandlingar* (*Acta Societatis medicorum Upsaliensis*), A 410.

— Université : *Inbjudningar till doktors-promotionerna*, I 148.

— Université. Geological Institutions : *Bulletin*, B 2308.

— Id. Meteorologiska Institutionen : *Meddelande*, M 846.

Suisse.

Bâle. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta*, H 196.

— Université. Bibliothèque : *Catalogue des écrits académiques suisses*, J 125.

Berne. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiæ naturalis helvetica*, B 531.

— Société helvétique des sciences naturelles : *Actes*, A 454; *Mémoires*, M 585.

Genève. — Observatoire : *Publications* (Série A), P 1403.

— Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences*, A 2212.

— *Enseignement mathématique* (*L'*). Voir **Publications des Institutions internationales.**

— *Journal de chimie physique.* Voir Paris : Société de chimie physique.

Lausanne. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin*, B 2036; *Mémoires*, M 591.

Zurich. — Eidgenössiche Sternwarte. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales.**

— Schweizerische meteorologische Zentralanstalt : *Annalen*, A 1362; [*Separata*].

Tchécoslovaquie.

Bratislava. — Slovenska Akademie vied (Academia scientiarum et artum slovaca) : *Biologia*, B 710; *Bratislavské lekárske listy*, B 1516; *Chemiké zvesti*, C 667; *Elektrotechniký časopis*, S 1632; *Geografický časopis*, G 155; *Geologický sbornik*, G 220; *Matematicko-fysikálny časopis*, M 291; *Naša veda*, N 100; *Neoplasma* (*Československa onkologia*), N 361; *Pol'nohospodarstvo*, P 639; *Strojnícky časopis*, S 1632; *Vodohospodarsky časopis*, V 401.

— Université Komensky. Faculté des sciences naturelles : *Acta facultatis rerum naturalium universitatis Comenianae* (*Anthropologia; Botanica; Chimia; Mathematica; Meteorologia; Physica; Zoologia*), A 272.

Brno. — Československa Akademie věd. (Académie tchécoslovaque des sciences) : *Prace Brnenské zakladny Československé Akademie věd* (*Acta academiæ scientarum čechoslovenicæ basis Brunensis*), P 771.

— Université d'agriculture et sylviculture : *Sborník vysoké školy zemědélské a lesnické v Brně* (*Acta universitatis agriculturæ et sylviculturæ*) (Rada *A : Spisy fakulty agronomické à zootechnické.* Rada *B : Spisy fakulty vetérinarni.* Rada *C : Spisy*

fakulty lesnické.), S 179, puis *Sbornik vysoké školy zemědělské v Brně* (*acta Universitatis agriculturæ*) (Rada A : *Spisy fytocechnické, zootechnické a ekonomické;* Rada B : *Spisy veterinarni;* Rada C : *Spisy fakulty lesnické*).

— Université Masaryk. Faculté de médecine : *Scripta medica facultatum medicinæ Universitatum Brunensis et Olomucencis*, S 464.

— Id. Faculté des sciences : *Spisy přirodovědecke fakulty* (*Publications*), S 1227.

OLOMOUC. — Université Palacky. Faculté des sciences : **Acta Universitatis Palackianae Olomucensis, Facultas rerum scientiarum** (I. **Geographica-geologica;** II. **Biologica;** III. **Matematika-fysika-chemie**).

— Université pédagogique : *Sborník vysoké školy pedagogické v Olomouci* (*Přírodní vědy*) (*Geologie, geografie, biologie; matematika, fyzika, chemie.*)

OPAVA. — Československa Akademie věd. Slezský ústav : *Přírodovědný časopis Slezský.* (*Acta rerum naturalium districtus Silesiæ*).

PARDUBICE. — Vysoká škola chemicko-technologická : *Sborník vědeckých praci.*

PRAHA. — Československa Akademie věd (Académie tchèque des sciences) : *Collection of czechoslovak chemical communications*, S 161 ; *Czechoslovak journal of physics*, C 454 ; *Czechoslovak mathematical journal*, C 455 ; *Rozpravy* (*Řada matematických a přirodnich věd, Řada společenských věd, Řada technických věd*), R 1796 ; *Vědecká kniha*, V 62.

— Id. Astronomický ústav : *Bioulleten astronomitcheskikh Institutov Tchekhoslovakii* (*Bulletin of the astronomical institutes of Czechoslovakia*), B 772[1] ; *Publikace*, C 570.

— Id. Biologicky ustav : *Biologia plantarum.*

— Id. Geofysikálni ustav : *Bulletin československých seismických stanic* (*Bulletin séismique des stations séismologiques tchécoslovaques*), B 1797 ; *Geofysikalni sbornik* (*Travaux géophysiques*), G 151 ; *Studia geophysica et geodætica*, S 1684.

— Id. Mathematico-physical section : *International geophysical year and cooperation in Czechoslovakia.*

PRAHA et BRATISLAVA. — Ceskoslovenska akademie věd et Slovenska Akademie vied. Publishing house : *Bulletin.*

Turquie.

ANKARA. — Université. Faculté des sciences : *Communications* (Serie A : *Mathématiques-Physique*), C 1259.

— Id. Faculty of languages, history and geography : *Publications.*

ISTANBUL. — Teknik Üniversitesi : *Bülteni*, I 1031.

— Université. Faculté des sciences : (*Revue*) *Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi*, (Série A : *Mathématiques pures et appliquées;* Série B : *Sciences naturelles;* Série C : *Astronomie-Physique-Chimie*), I 1033[1].

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

ABASTUMANI. — Académie des sciences de Géorgie. Abastuman'skaja astrofizitcheskaja Observatorija : *Bioulleten'*, A 63.

ALMA ATA. — Académie des sciences du Kazakstan : *Vestnik Akademii nauk Kazakhskoï SSR*, V 218.

— Id. Institut d'astrophysique : *Izvestija astrofizitcheskogo instituta*, I 1117.

BAKOU. — Académie des sciences d'Azerbaïdjan : *Doklady*, A 2974; *Izvestija Akademii nauk Azerbaïdjanskoï SSR* (*Serija biologitcheskikh i medicinskikh nauk; Serija fiziko-matematitcheskikh i tekhnitcheskikh nauk; Seria geologo-geografitcheskikh nauk; Seria obchtchestvennykh nauk*), I 1109.

BURAKAN. — Académie arménienne des sciences. Observatoire : *Soobchtchenija Biourakanskoï observatorii*, S 1039.

EREVAN. — Académie arménienne des sciences : *Doklady*, D 502; *Izvestija* (*Biologitcheskie nauki; Khimitcheskie nauki; Obchtchestvennye nauki; Seria fiziko-matematitcheskikh nauk; Seria geologitcheskikh i geografitcheskikhnauk; Seria tekhnitcheskikh nauk*), I 1108.

KAZAN. — Université Oulianov-Lenine. Astronomitcheskaja Observatorija im. V. P. Engelgardta : *Bioulleten' astronomitcheskoï observatorii im. Engel'gardta*, B 773; *Izvestija astronomitcheskoï Engel'gardtovskoï observatorii*, I 1118.

KHARKOV. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Astronomitcheskiï Sovet : **Izvestija komissii po fizike planet.**

— Kharkovskiï gosoudarstvennyï Universitet imeni A. M. Gor'kogo. Observatoire astronomique. *Cirkuljar astronomitcheskoï observatorii*, C 871.

KIEV. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Dopovidi Akademiï nauk Oukraïns'koï RSR*, D 539; *Oukrainskiï khimitcheskiï journal*, U 58; *Visnik Akademiï nauk Oukraïns'koï radians'koï sotsialistitchnoï Respoubliki*, V 352.

— Id. Botanitchniï Sad : *Pratsi botanitchnogo sadou;* **Visnik.**

— Id. Institut biokhimiï : *Oukraïns'kiï biokhimitchniï journal*, U 67.

— Id. Institut botaniki : *Flora U.R.S.R.; Oukraïns'kiï botanitchniï Journal*, U 68.

— Id. Institut boudivel'noï mekhaniki : *Prikladna mekhanika*, P 894.

— Id. Institut elektrosvarki im. E. O. Patona : *Avtomatitcheskaja-svarka*, A 2962.

— Id. Institut elektrotekhniki : *Avtomatika*, A 2963.

— Id. Institut fiziologiï im. O. O. Bogomol'tsa : *Fiziologitchniï journal*, F 393.

— Id. Institut matematiki : *Oukrainskiï matematitcheskiï Journal*, U 59.

— Id. Institut mikrobiologii im. akad. D. K. Zabolotnogo : *Microbiologitchniï journal*, M 917.

— Id. Viddil fiziko'matematitchnikh nauk : *Oukraïns'kiï fizitchniï journal*, U 69.

— Id. Viddil khimitchnikh i geologitchnikh nauk : *Geologitchniï journal*, G 221.

— Université. Observatoire astronomique : *Publikacii Kievskoï astronomitcheskoï observatorii*, P 1456.

LENINGRAD. — Académie des sciences. Voir MOSCOU.

— Gornyï Institut imeni G. V. Plekhanova (Institut des mines) : *Zapiski Leningradskogo ordena Lenina i Troudovogo krasnogo znameni gornogo Instituta imeni G. V. Plekhanova* (*Geologija; Gidromekhanizatsija gornykh rabot; Gornaja elektromekhanika;* 50 *let « zapiskam LGI »; Razrabotka plastovykh mestorojdeniï i kreplenie vyrabotok*), Z 39.

— Ministère de l'Enseignement supérieur de l'U.R.S.S. : *Izvestija vyschikh outchebnykh zavedeniï* (*Matematika; Radiofizika*), I 1148.

— Université : *Vestnik Leningradskogo Universiteta* (*Serija biologii; fiziki i khimii; geologii i geografii; matematiki, mekhaniki i astronomii*), V 229.

LVOV. — L'vovskiï gosoudarstvennyï Universitet imeni Ivana Franko. L'vovskoe geologitcheskoe Obchtchestvo : *Mineralogitcheskiï sbornik*, M 963.

MINSK. — Académie des sciences de Bielorussie : *Doklady Akademii navuk BSSR*, D 504; *Vestsi Akademii navuk BSSR* (*Seryja bijalagitchnykh navuk; Seryja fizika-tekhnitchniykh navuk*), V 212.

— Id. Fiziko-tekhnitcheskiï Institut : *Sbornik nautchnykh troudov*.

— Id. Institut energetiki : [*Publications*].

— Id. Institut biologii : [*Publications*].

— Id. Institut geologitcheskikh nauk : *Troudy*.

— Id. Institut stroitel'stva i arkhitektury (Institut de construction et architecture) : [*Publications*].

MOSCOU. — Académie d'agriculture : *Vestnik sel'skokhozjaïstvennoï nauki*, V 238.

— Id. Vseoiouznyï Institut rastenievodstva : *Troudy po prikladnoï botanike genetike i selektsii*, T 962.

— Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Akoustitcheskiï Journal*, A 751; *Biofizika*, B 699; *Biokhimija*, B 706; *Citologija; Doklady*, D 503; *Fizika tverdogo tela* (*Solid state physics*); *Fiziologija rasteniï*, F 394; *Fiziologitcheskiï Journal SSSR* F 392; *Geokhimija*, G 179; *Geologija roudnykh mestorojdeniï; Izvestija* (*Otdelenie khimitcheskikh nauk, tekhnitcheskikh nauk* (*Energetika i avtomatika; Metallurgia i toplivo; Mekhanika i machinostroenie*); *Serija biologitcheskaja; fizitcheskaja; geofizitcheskaja; geografitcheskaja; geologitcheskaja; matematitcheskaja*), I 1112; *Journal analititcheskoï khimii*, Z 367; *Journal eksperimentalnoï i teoretitcheskoï fiziki*, Z 368; *Journal fizitcheskoï khimii*, Z 369; *Journal nautchnoï i prikladnoï fotografii i kinematografii*, Z 372; *Journal neorganitcheskoï khimii*, Z 373; *Journal obchtcheï biologii*, Z 375; *Journal obchtcheï khimii*, Z 376; *Journal prikladnoï khimii*, Z 377; *Journal prikladnoï mekhaniki i tekhnitcheskoï fisiki* (*PMTF*); **Journal strukturnoï khimii**; *Journal tekhnitcheskoï fiziki*, Z 378; *Journal vyscheï nervnoï deiatel'nosti imeni I. P. Pavlova*, Z 379; **Kinetika Kataliz**; *Kolloidnyï Journal*, K 217; *Kristallografija*, K 347; *Matematitcheskii Sbornik*, M 289; *Mikrobiologija*, M 918; *Optika i spektroskopija*, O 253; *Ouspekhi fizitcheskikh nauk*, U 600; *Ouspekhi khimii*, I 601; *Ouspekhi matematicheskikh nauk*, U 602; *Ouspekhi sovremennoï biologii*, U 604; *Paleontologitcheskiï Journal; Potchvovedenie*, P 583; *Pribory i tekhnika eksperimenta*, P 890; *Priroda*, P 914; *Radiokhimija; Radiotekhnika i elektronika*, R 83; *Teorija verojatnosteï i ee primenenija*, T 255; *Vestnik*, V 219; *Vysokomolkuljarnye soedinenija; Zoologitcheskii Journal*, Z 331.

— Id. Astronomitcheskiï soviet (Conseil astronomique) : *Peremennye zvezdy*, P 315; **Sbornik Stateï (Collection of papers)**; (Voir KHARKOV).

— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheskii cirkuljar*, A 2676.

— Id. Comité de terminologie technique : *Sborniki rekomendouemykh terminov*; [*Publications*].

— Id. Glavnoe oupravlenie po ispol'zovaniou atomnoï energii (Établissement central de recherches sur l'énergie atomique) : *Atomnaja energija*, A 2 722.

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Bioulleten' Instituta teoretitcheskoï astronomii*, B 778; *Sbornik tablic i nomogramm dlja obrabotki nablioudeniï iskousstvennykh spoutnikov zemli*.

— Id. Institut d'ethnographie Mikloukho-Maklaja : *Sovetskaja etnografija*, S 1130.

— Id. Institut d'informations scientifiques : *Referativnyï Journal* (*Astronomija-geodezija; elektrotekhnika; fizika; geografija; geologia; khimija; matematika;* R 296.

— Id. Institut paléontologique et des sciences géologiques : *Troudy paleontologitcheskogo Instituta*, T 959.

— Id. Section des sciences techniques (Otdelenie tekhnitcheskikh nauk) : *Prikladnaja matematika i mekhanika*, P 895.

— Id. Id. Institut d'automatique et télémécanique : *Avtomatika i telemekhanika*, A 2 964.

— Id. Société panunioniste astronomo-géodésique : *Bioulleten' vsesoiouznogo astronomo-geodezitcheskogo Obchtchestva*, B 789.

— Id. Société panunioniste de botanique : *Botanitcheskiï journal*, B 1486.

— Id. Société panunioniste entomologique : *Entomologitcheskoe obozrenie* (*Revue d'entomologie de l'U. R. S. S.*), E 534.

— Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestia vsesoiouznogo geografitcheskogo Obchtchestva*, I 1147.

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoiouznogo mineralogitcheskogo Obchtchestva*, Z 41.

— Académie des sciences médicales : *Vestnik Akademii medicinskikh nauk SSSR*, V 217.

— Ministerstvo zdravookhranenija SSSR (Ministère de la Santé publique) *Khirurgija* K 119; *Sovestkaia medicina*, S 1137; *Sovetskoe zdravookhranenie*, S 1162.

— Id. Khirourgitcheskoe Obchtchestvo pirogova : *Vestnik khirurgii imeni I. I. Grekova*, V 228.

— Moskovskii Universitet : *Vestnik moskovskogo Universiteta* (*Serija biologii, potchvovedenija, geologii, geografii; Serija matematiki, mekhaniki, astronomii, fiziki, khimii;* Serija IV : *geologija;* Serija V : *geografija;* Serija VI : *Biologija. potchvovedenie*), V 231.

— Moskovskiï gosoudarstvennyï Universitet imeni M. V. Lomonosova : *Ornitologija; Outchenye zapiski* (*biogeografija; matematika*), U 18; **Voprosy antropologii.**

— Id. Institut astronomique P. K. Sternberg : *Soobchtchenija gosoudarstvennogo astronomitcheskogo instituta imeni P. K. Chternberga*, S 1040; *Troudy gosoudarstvennogo astronomitcheskogo instituta imeni P. K. Chternberga*, T 882.

— Id. Sektsija istorii estestvoznanija outchenogo soveta po estestvennym naoukam : *Programmy po istorii fiziko-matematitcheskikh naouk.*

— Moskovskoe matematitcheskoe Obchtchestvo : *Matematitcheskii sbornik*, M 289; *Ouspekhi matematitcheskikh nauk*, U 602; *Troudy Moskovskogo matematitcheskogo Obchtchestva*, T 955.

— Société des naturalistes de Moscou : *Bioulleten' Moskovskogo Obchtchestva ispytateleï prirody* (*Otdel biologitcheskiï, geologitcheskiï*). B 782; *Materialy k poznaniiou fauny i flory SSSR* (*Contributions à la connaissance de la faune et de la flore de l'URSS*) (*Otdel botanitcheskiï*), M 308.

— Id. Sektsija istorii estestvoznanija : **Annaly biologii.**

Novosibirsk. — Académie des sciences de l'URSS (Section sibérienne) : *Geologija i geofizika; Izvestija Sibirkogo otdelenija Akademii nauk SSSR*, I 1146; **Journal prikladnoï mekhaniki i tekhnitcheskoï fiziki; Sibirskiï matematitcheskiï Journal.**

Petrozavodsk. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de Carélie : *Izvestija Karel'skogo i Kol'skogo filialov Akademii nauk S.S.S.R.*

Poulkovo. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Glavnaia astronomitcheskaja Observatorija : *Izvestija*, I 1121; *Troudy 14-ï astrometritcheskoï konferentsii SSSR.*

Riga. — Académie des sciences de Lettonie : *Latvijas PSR zinātnu akadēmijas Vēstis* (*Izvestija*), L 114.

— Id. Fundamentała biblioteka : *Latvijas PSR zinēātnu akadēmijas izdevumu bibliografija.*

— Id. Institut khimii : *Troudy.*

— Id. Laboratoire astrophysique : *Astronomiskais kalendārs; Zvaigžnotā debess.*

— Université de Lettonie. Observatoire astronomique : [*Publications*].

Simiez. — Observatoire astrophysique de Crimée : *Izvestia Krymskoï astrofizitcheskoï Observatorii*, I 1123.

Stalinabad. — Académie des sciences du Tadjikstan. Institut d'astrophysique : *Bioulleten' Instituta astrofiziki.*

Sverdlovsk. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale de l'Oural : *Fizika metallov i metallovedenie*, F 390.

Tachkent. — Académie des sciences de l'Uzbekistan. Observatoire astronomique: *Cirkuliar Tachkentskoï astronomitcheskoï Observatorii*, T 565.

Tallinn. — Académie des sciences de l'Esthonie : *Toimetised* (*Izvestija*) (*Serija biologitcheskaja; Serija obchtchestvennykh nauk; Serija tekhnitcheskikh i fiziko-matematitcheskikh nauk*), E 252.

— Id. Institut eksperimental'noï i klinitcheskoï mediciny : [*Publications*].

— Id. Institut khimii : *Gorioutchie slancy khimija i tekhnologija.*

Tartu. — Académie des sciences de l'Esthonie : *Eesti loodus* (*Priroda Estonii*).

— Id. Institut physique et astronomique : *Füüsika ja astronoomia Instituudi uurimused* (*Troudy Instituta fiziki i astronomii*), F 822; **Troudy sovechtchanija po serebristym oblakam; Uurimusi atmosfäärifüüsikast (Issledovanija po fizike atmosfery).**

— Id. Zoologia ja botaanika Instituut : *Metsanduslikud Uurimused* (*Metsakuivenduse Küsimusi*); [*Publications*].

— Id. Astronoomia Observatoorium : *Publikatsionnid*, P 1457.

Tbilisi (Tiflis). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchtchenija Akademii nauk Grouzinskoï SSR* (Éditions en langues russe et géorgienne), S 1037 et S 141.

— Id. Institut de botanique : *Monografiï* (Ser. A.: *sistematika i geografija rasteniï*); *Sbornik rabot; Troudy Tbilisskogo botanitcheskogo Instituta*, T 972; *Zametki po sistematike i geografii rasteniï* (*Notulæ systematicae ac geographicæ Instituti botanici Tiphilissiensis*), Z 34.

— Id. Institut de mathématiques A. M. Razmadze : *Troudy Tbilisskogo matematitcheskogo Instituta*, T 973.

Vilno. — Académie des sciences de Lithuanie : *Lietuvos TSR mokslu akademijos Darbai* (*Troudy*) (*Serija A*), L 307.

— Id. Commission d'histoire des sciences naturelles et techniques : **Is mokslu istorijos Lietuvoje.**

— Id. Institut de géologie et géographie : **Monografine Serija.**

— Id. Id. Société de géographie de Lettonie : *Geografinis metrastis* (*Geografitcheskii ejegodnik* (*Geographisches Jahrbuch*).

Yougoslavie.

BEOGRAD. — Srpska Akademija nauk (Académie serbe des sciences) : *Bulletin (classe des sciences mathématiques et naturelles)*, B 1860; *Glas [(Comptes rendus) classe des sciences mathématiques et naturelles]; Glasnik*, G 412; *Posebna izdania; Srpski etnografski zbornik*, S 1275.
— Id. Geografski Institut : *Zbornik radova.*
— Id. Institut za meditsinska istrajivania : *Zbornik radova.*
— Id. Matematitscki Institut : *Publications de l'Institut mathématique*, P 1397; *Sbornik radova*, S 1268.
— Institute of nuclear sciences « Boris Kidrich « : *Bulletin*, B 2338.
— Observatoire astronomique : *Bulletin*, B 1908.
— Université. Faculté d'électrotechnique : *Posebna izdania*; *Publikacije elektrotehničkog Fakulteta (Serija matematika i fizika)*, P 1458.

LJUBLJANA .— Slovenska Akademija znanosti in umetnosti (Academia scientiarum et artium Slovenica) : *Letopis*, L 200.
— Id. Razred za prirodoslovne in medicinske vede. (Classis IV : Historia naturalis et medicina) : *Razprave (Dissertations)*, S 864.
— Id. Id. Institut za geografijo : *Dela (Opera)*, S 864; *Geografski zbornik (Acta geographica)*, G 131.
— Id. Id. Institut za raziskovanje krasa (Institutum carsologicum) : *Poročila (Acta carsologica)*, P 684.

SARAJEVO. — Zavod za geoloska istraživanja ispitivanja gradevinskog materijala i Tla N. R. BiH (Institut des recherches géologiques et des études du matériel de construction et du sol) : *Geološki glasnik (Bulletin géologique).*

ZAGREB. — Conseil des Académiciens de la R. P. F. de Yougoslavie : *Bulletin scientifique*, C 1388.
— Drustvo matematičara i fizičara N. R. Hrvatske (Societas mathematicorum et physicorum Croatiæ) : *Glasnik matematičko- fizički i astronomski (Periodicum mathematico-physicum et astronomicum)*, G 407.
— Hrvatsko kemijsko društvo (Croatian chemical Society) : *Croatica chemica acta (Arhiv za kemiju)*, C 1664.
— Jugoslavenska Akademija znanosti i imjetnosti : *Ljetopis*, L 432; *Rad*, R 22; *Rasprave (Odjela za matematicke, fizicke i tehnicke nauke).*
— Zavod za geološka istraživanja N. R. Hrvatske (Institut pour les recherches géologiques de la République populaire de Croatie et Société géologique Croate) : *Geološki vjesnik (Bulletin géologique)*, G 243.

ASIE.

Ceylan.

COLOMBO. — Department of meteorology : *Climatology.*

Chine.

PEKING. — Academia sinica : *Science record*, S 386; *Scientia sinica*, S 407.
— Chinese physical Society : *Acta physica sinica.*
— National Library : *Acta botanica sinica*, C 709; *Acta chimica sinica*, H 493; *Acta mathematica sinica*; *Acta palaeontologica sinica*; *Acta zoologica sinica*, T 1012.
TAIPEI (FORMOSE). — Chinese chemical Society : *Journal*, J 650.

Chypre.

NICOSIA. — Society of Cyprus studies : *Kupriakai spooudai*, K 431.

Corée.

SEOUL. — National Academy of sciences : **Acta et commentationes; Journal.**

Inde.

AGRA. — Academy of zoology : *The Annals of zoology*, A 1565.
— University : *Journal of research (Science)*, A 619.
ALLAHABAD. — Hindi Science Academy : *Vijnana parishad anusandhan patrika.*
BANGALORE. — Indian Academy of sciences : *Proceedings* (Section A, B), P 1016.
BOMBAY. — *The Asia bulletin.*
CALCUTTA. — Association of applied physicists : *Journal.*
— Indian Institute for biochemistry and experimental medicine : *Annals of biochemistry and experimental medicine*, A 1524.
HOSHIARPUR. — Panjab University : *Research bulletin (Sciences)*, R 571.
NEW DELHI. — National Institute of sciences of India : *Proceedings* (A : *physical sciences*; B : *biological sciences*), P 1049.

Iran.

TÉHÉRAN. — Commission Nationale Iranienne pour l'U. N. E. S. C. O. : *Bulletin bimestriel.*

Israël.

JÉRUSALEM. — Research Council of Israël : *Bulletin* (Section A : *Chemistry*; Section B : *Zoologie;* Section C : *Technology;* Section D : *Botany;* Section E : *Experimental medicine;* Section F *Mathematics and physics;* Section G : *Geo-sciences*), B 2406.
KEFAR-MALAL. — Independant biologica laboratories : *Bulletin*, I 159.

Japon.

ABUYAMA. — Kyoto University. Abuyama seismological Observatory : *Seismological bulletin.*
FUKUOKA. — Kyushu University. Faculty of engineering : *Memoirs of the Faculty of engineering*, M 625.

— Id. Faculty of science : *Memoirs of the Faculty of science* (Serie A : *Mathematics;* Serie B : *Physics;* Serie D : *Geology*), M 631.
— Id. Research Association of statistical sciences : *Bulletin of mathematical statistics,* B 2217.
— Id. Research Institute for applied mechanics : *Reports,* R 497.
HIROSHIMA. — University : *Journal of science* (Série A : *Mathematics, physics, chemistry*) J 562.
KANAZAWA. — University : *The science reports,* S 388.
KAWASAKI-SHI. — Geological survey of Japan, B 2314; [*Cartes*]; *Report,* G 207.
— Tokyo shibaura electric Co : *Toshiba review.*
KUMAMOTO. — University. Faculty of engineering : *Memoirs,* M 623.
— Id. Faculty of sciences : *Kumamoto journal of science* (Séries A : *Mathematics, physics and chemistry;* Séries B, Section 1 : *Geology*), K 377.
KYOTO. — The Japan Society for testing materials : *Proceedings of the second Japan Congress on testings materials.*
— Physico-chemical Society of Japan : *The Review of physical chemistry of Japan,* R 659.
— Technical University. Faculty of industrial arts : *Memoirs* (*Science and technology*), M 628.
— University. College of science : *Memoirs* (Série A : *Mathematics;* Série B : *Biology*), M 615.
— Id. Disaster prevention research Institute : *Bulletin,* D 429.
— Id. Engineering research Institute : *Technical reports,* T 134.
— Id. Faculty of engineering : *Memoirs,* M 624.
— Id. Institute for chemical research : *Bulletin,* B 2325.
— Id. Meteorological research Institute : *The meteorological notes.*
MAEBASHI. — Gunma University. School of medicine : *The Gunma journal of medical sciences,* G 622.
NAGOYA. — University. Faculty of science. Mathematical Institute : *Nagoya mathematical journal,* N 55.
— Id. Medical School : *Nagoya medical journal,* N 56.
OKAYAMA. — University. Department of mathematics : *Mathematical journal of Okayama University,* M 324.
— Id. Faculty of science : **Reports of the research laboratory for applied optics**; *Reports of the research laboratory for surface science.*
— Id. Medical School : *Acta medicinæ Okayama,* A 324.
OSAKA. — Kansai University. Faculty of Engineering : **Technology reports of the Kansai University.**
— Society for the research of theoretical chemistry, puis Society for the Research of physical chemistry : *Science reports of the Society for the research of theoretical chemistry,* S 392.
— University. Department of mathematics : *Osaka mathematical journal,* O 371.
— Id. Faculty of engineering : *Technology reports of the Osaka University,* T 167.
— Id. Faculty of science : *Annual report of scientific works,* A 1483.
— Id. Institute for protein research : *Memoirs.*
— Id. Institute of polytechnics : *Journal,* J 721.

SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of engineering : *Memoirs*, M 622.

— Id. Faculty of science : *Journal* (Series I : *Mathematics;* Series II : *Physics*), J 679.

SENDAI. — Tôhoku University : *Science reports of the Tôhoku University* (1rst Series : *Physics, Chemistry, Astronomy;* 2d Series : *Geology;* 3th Series : *Mineralogy, Petrology, Economic geology;* 4th Series : *Biology*), S 393 (6th Series : *Tôhoku mathematical journal*, T 529).

— Id. Ecological Society of Japan : *Japanese journal of ecology.*

— Id. Faculty of engineering : *The technology reports of the Tôhoku University*, T 168.

— Id. Research Institutes : *Science reports*, S 390; [Series A : *Physics, chemistry and metallurgy;* Series B : (*Technology*) *The reports of the research Institute of electrical communication; Reports of the Institute of high speed mechanics*, R 471].

SHIZUOKA. — University : *Reports of liberal arts and science Faculty* (*Natural science*).

TOKYO. — Association of the Research Institutes for tuberculosis of national Universities in Japan : *The Japanese journal of tuberculosis*, J 174.

— Astronomical Observatory : *Bulletin of solar phenomena*, B 2221 et T 535; *Reprints*, T 536; *Tokyo astronomical bulletin*, T 534.

— Astronomical Society of Japan : *Publications*, P 1423.

— Electrical communication laboratory : *Review; Technical journal* (**Tables of telephone traffic formulae**).

— Gastroenterological Society of Japan : *The Japanese journal of gastro-enterology.*

— Institute of electrical communication engineers of Japan (Denki Tsushin Gakkai) : *The Journal*, D 147.

— Institute of electrical engineers of Japan (Denki Gakkai) : *Electrotechnical journal of Japan* (*E. T. J.*), E 374; *The Journal.*

— Japan Academy : *Proceeding*, P 1030.

— Japan Society of mechanical engineers : *Bulletin of J. S. M. E.*

— Mathematical Society of Japan : *Journal*, J 770.

— National hygienic laboratory : *Bulletin.*

— National Institute of health of Japan : *Japanese journal of medical science and biology*, J 168.

— National science Museum : *Bulletin*, B 2382; *Natural science and Museums*, S 681.

— National Universities. Association of the research Institutes for tuberculosis : *The Japanese journal of tuberculosis*, J 174.

— Ochanomizu University : *Natural science report*, N 251.

— Operations research Society of Japan : *Journal.*

— Physical Society of Japan : *Series of selected papers in physics.*

— St Paul's University (Rikkyô Daigaku) : *Commentarii mathematici Universitatis Sancti Pauli* (*Rikkyô Daigaku Sûgaku Zassi*), C 1119.

— Science council of Japan : *Annual report; Japanese journal of mathematics*, J 167; *Japanese journal of zoology*, N 623.

— Id. Division of economics, commerce and business administration : *Economic series*, S 374.

— Tokyo Jikeikai school of medicine : *Jikeikai medical journal*, J 233.

— Tokyo Metropolitan University : *Memoirs of the Faculty of technology*, M 632.

— Tokyo University of education (Tokyo Kyoiku Daigaku) : *Science report of the Tokyo Kyoiku Daigaku* (Section A : *Mathematical Institute*), S 394.

— Tokyo University of fisheries : *Journal*, J 882.

— Union of Japanese scientists and engineers (Nippon Kagaku Gijutsu Remmei) : *Reports of statistical application research*, R 431.

— University of Tokyo. College of general education (Kyoyo-gakubu) : *Scientific papers*, S 416.

— Id. Earthquake research Institute : *Bulletin*, B 2290.

— Id. Faculty of science : *Journal* (Sections I : *Mathematics, astronomy, physics, chemistry;* II : *Geology, mineralogy, geography, geophysics;* III : *Botany;* IV : *Zoology;* V : *Anthropology*), J 680.

— Id. Institute for infectious diseases : *The Japanese journal of experimental medicine*, J 163.

— Waseda University : *Bulletin of science and engineering research laboratory*, B 2220.

Tsu City. — Prefectural University of Mie. Faculty of fisheries : *Report*, R 457.

— Id. School of medicine : *Mie medical journal*, M 907.

Urawa. — Saitama University : *The science reports* (Series A : *Mathematics, physics and chemistry*), S 391.

Yokohama. — Municipal University. Faculty of arts and science. Department of mathematics : *The Yokohama mathematical journal*, Y 102.

— Yokohama University. School of medicine : *Yokohama medical bulletin*, Y 103.

Liban.

Ksara. — Observatoire : *Annales* (*Mémoires*), A 1394; *Annales séismologiques*, A 1461; *Bulletin climatologique mensuel*, S 596.

Malaisie.

Singapore. — Malayan meteorological Service : *Frequency tables and anemogram analysis*, F 751 et M 144; *Summary of observations*, M 145.

Thaïland.

Bangkok. — Department of science. Pacific science Association. The ninth Pacific science Congress : *Proceedings*.

Viet Nam.

Saïgon. — Secrétariat d'état aux Travaux publics et aux Communications. Direction de la météorologie : *Thòi-Tiêt Dai-Lúòc Nguyêt-San*, (*Résumé mensuel du temps*), T 381; *Thòi-Tiêt Dai-Lùóc Niên-San* (*Résumé annuel du temps*).

AFRIQUE.

Départements de l'Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives* (A 2116[3]).
— Université : *Publications scientifiques* (A. *Mathématiques;* B. *Sciences physiques*).

Angola.

LUANDA. — Instituto de investigacao cientifica de Angola : **Memorias e trabalhos.**
— Id. Centro de documentacao cientifica : **Boletim bibliografico.**

République Arabe unie.

ALEXANDRIE. — *L'Universitaire. Science et technique,* U 289.
CAIRO. — Egyptian Academy of sciences : *Proceedings,* P 1003.
— Science Council : *Report presented to the economic and social Council of the United Nations.*

République du Cameroun.

YAOUNDÉ. — Institut de recherches scientifiques du Cameroun : *Recherches et études camerounaises.*
— Service des mines du Cameroun : *Carte géologique de reconnaissance.*

République du Congo.

BRAZZAVILLE. — Direction des mines et de la géologie : *Bulletin; Carte géologique de reconnaissance.*
— Institut d'études centrafricaines : *Bulletin; Mémoires.*

Congo.

LÉOPOLDVILLE. — Service géologique : *Bulletin,* C 1359.
LWIRO. — Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : *Folia scientifica Africæ centralis,* F 474.

Gambie.

BATHURST. — British West African meteorological services : *Monthly weather report,* M 1490.

Madagascar.

TANANARIVE. — Académie malgache : *Bulletin* (B 2510).
— Service géologique : *Annales géologiques du Service des mines;* [*Carte géologique*]; [*Publications*].
— Service météorologique : *Résumé mensuel du temps à Madagascar.*

Maroc.

CASABLANCA. — Institut des pêches maritimes du Maroc : *Bulletin*, B 1894.
— *Maroc médical*, M 251.

RABAT. — Centre de recherches agronomiques : [*Publications*].
— Service géologique. Direction des mines et de la géologie : *Notes et Mémoires*, N 801.
— Société des sciences naturelles et physiques du Maroc : *Bulletin*, B 2010; *Comptes rendus des séances mensuelles*, C 1311; *Mémoires* (**Botanique**; *Zoologie*), M 582; *Travaux de l'Institut scientifique chérifien* (*Série botanique; géologie et géographie physique; sciences physiques; zoologie*), T 778; *Variétés scientifiques*, V 40.

Maurice (Ile).

PORT LOUIS. — Colony of Mauritius : *Annual report of the meteorological Department*; *Meteorological observationa and climatological summaries*, M 820.
— Mauritius Institute : *Annual report*, M 351; *Bulletin*, M 352.
— Royal Society of arts and sciences of Mauritius : *Proceedings*, P 1071.

Nigeria.

LAGOS. — British West African meteorological services : *Meteorological note; Monthly rainfall summary; Monthly weather report*, M 1489 et N 613.

Sénégal.

DAKAR. — Bureau de recherches géologiques et minières. Service de géologie et de prospection minière : *Bulletin; Notes.*
— Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin* (Série A : *Sciences naturelles;* Série B : *Sciences humaines*); *Icones plantarum africanarum; Mémoires.*

Sierra Leone.

FREETOWN. — British West African meteorological services : *Monthly weather report*, M 1490; *Rainfall summary.*

Tanganyika.

DODOMA. — Geological Survey Department : *Annual report* (Part. I : *Administrative;* Part. II : *Records of the geological survey of Tanganyika*, R 261), T 47; *Bulletin*, G 211; [*Maps*]; *Memoir; Reprint.*

Tunisie.

ARIANA. — Service botanique et agronomique de Tunisie : *Annales*, A 1435; *Publications.*

SALAMMBO. — Station océanographique : *Bulletin*, B 2040.
TUNIS. — Institut Pasteur : *Archives*, A 2204.
— Société des sciences naturelles de Tunisie : *Procès-verbaux des séances mensuelles*, P 1100.

Union of South African.

BLŒMFONTEIN. — Nasionale Museum : *Jaarverslag van die nasionale Museum;* **Memoir.**
JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima*, O 254.
PRETORIA. — University of South Africa : *Calendar*, U 522.

AMÉRIQUE.

Argentine.

BUENOS AIRES. — Academia nacional de medicina : *Boletin.*
— Agua y energia electrica (E. N. D. E.) : *Anuario hidrologico.*
— Id. Departamento recursos hidricos : [*Publicacion*].
— Comisión nacional de energia atómica : *Informe*, P 1342.
— Instituto geografico militar : *Anuario*, A 1935.
— Instituto nacional de tecnologia agropecuaria : *Revista de investigaciones agricolas*, R 848.
— Museo argentino de ciencias naturales « Bernardino Rivadavia ». Instituto nacional de investigacion de las ciencias naturales : *Communicaciones*, C 1318; *Revista* (*Ciencias geologicas; Ciencias zoologicas*), R 1027; **Boletin.**
— Sociedad cientifica argentina : *Anales*, A 1244.
— Universidad. Facultad de ciencias exactas y naturales : *Contribuciones cientificas* (*zoologia*), U 260.
CORDOBA. — Academia nacional de ciencias : *Boletin*, B 1020; *Memoria; Serie Miscelanea.*
LA PLATA. — Asociacion argentina de astronomia : *Boletin.*
— Universidad nacional. Facultad de ciencias fisicomatematicas : *Publicaciones* (*Revista*), P 1345.
— Id. Observatorio astronomica : *Publicaciones* (*Serie astronomica*), O 48; *Separata astronomica.*
MAR EL PLATA. — Museo municipal de ciencias naturales y tradicional : **Publicaciones.**
TUCUMAN. — Universidad nacional. Facultad de ciencias exactas y tecnologia : *Revista* (Serie A : *Matematicas y fisica teorica*).

Brésil.

BELO HORIZONTE. — Universidade rural. Escola superior de veterinaria : *Arquivos*, A 2485.
RECIFE. — Universidad. Instituto de biologia maritima e oceanografia : **Trabalhos.**
RIO-DE-JANEIRO. — Academia brasileira de ciencias : *Anais*, A 1150.

— Laboratorio bromatologico : *Arquivos de bromatologia*, A 2493.

São Paulo. — Secretaria da agricultura. Departamento de zoologia : *Papéis avulsos*, P 135.

— Sociedade de matemática de Sao Paulo : *Boletim*, B 887.

— Universidade. Instituto astronômico e geofisico : *Anuario do Observatorio de S. Paulo*, A 1944[1]; *Boletim bibliografico e informativo.*

Canada.

Montréal. — Association canadienne française pour l'avancement des sciences : *Annales de l'A. C. F. A. S.*, A 1388.

— Jardin botanique : *Mémoires*, M 595.

— Université : *Annuaire général*, U 325.

— Id. Service de biogéographie : *Bulletin*, B 2108.

Ottawa. — Department of mines and technical surveys : *Annual report*, D 177.

— Id. Geological survey of Canada : *Bulletin;* **Catalogue of type invertebrate fossils of the geological survey of Canada**; *Economic geology series*, G 201 ; *Map*, G 203; *Memoir.*

— Dominion Observatory : *Contributions*, D 527; *Publications*, D 528.

— National Museum of Canada : *Bulletin* (*Anthropological series; Biological series*), N 189; *Natural history papers;* [*Publications*].

Quebec. — Ministère des mines, Service des laboratoires : [*Publications* (R. P.].

— Université Laval : *Annuaire général*, A 1607.

Toronto. — Royal Canadian Institute : *Transactions*, T 727.

Victoria. — Dominion astrophysical Observatory : *Contributions*, C 1484; *Publications*, P 1428.

Chili.

Concepcion. — Sociedad chilena de quimica : *Boletin*, B 1067.

— Sociedad de biologia : *Boletin*, B 1070.

Santiago. — Universidad. Facultad de medicina. Instituto de biologia « Juan Noe » : *Biologica*, B 713.

Valparaiso. — Sociedad medica : *Revista medica de Valparaiso*, R 1141.

Colombie.

Bucaramanga. — Universidad industrial de Santander : **Revista.**

Chinchina. — Federacion nacional de cafeteros de Colombia : *Anuario meteorologico*, A 1965.

Cuba.

La Habana. — Colegio nacional de doctores en ciencias y en filosofia y letras : **Crucero.**

— Direccion general de normas, importacion y exportacion. Departamento de normas : *Boletin informativo.*

— Ministerio de relaciones exteriores. Departamento de asuntos culturales : *Boletin cultural.*

— Ministerio de salubridad y asistencia social : *Cuadernos de historia sanitaria*, C 1702.

— Sociedad Cubana de ciencias fisicas y matematicas : *Revista*, R 914.

— Sociedad Cubana de historia de la medicina : *Revista*, R 915.

— Universidad : *Universidad de La Habana*, U 253.

— Id. Comision de extension universitaria : *Vida universitaria*, V 287.

— *Kuba, Revista de medicina tropical y parasitologia*, K 360.

Équateur.

QUITO. — Instituto de ciencias naturales de la Universidad Central : *Ciencia y naturaleza*, C 835.

États-Unis.

ALBANY. — University of the State of New York. N. Y. State Museum and science service : *Annual report; Bulletin*, B 518; [*Publications*].

— Id. Geological survey : **Map and chart series.**

ARGONNE (ILLINOIS). — Argonne national laboratory : *Annual report;* [*Publications*].

— Id. Physics division : *Summary report.*

BALTIMORE. — American chemical Society : Voir EASTON.

— Johns Hopkins University : *American journal of mathematics*, A 995; *Circular*, J 256; *Report of the Faculties and the administration.*

BERKELEY. — University of California : *Publications in botany*, U 378; *in zoology*, U 401.

— Id. Lick Observatory : Voir MOUNT HAMILTON.

BLOOMINGTON. — Indiana University. Gœthe Link Observatory : *Publications*, P 1430; *Reprint*, G 462.

BOSTON. — American Academy of arts and sciences : *Dædalus*, D 10; *Records of the Academy.*

— University. Observatory : *Astronomical contributions of Boston University.*

CAMBRIDGE. — Harvard College. Museum of comparative zoology : *Annual report of the director*, A 1711; *Breviora*, B 1528; *Bulletin*, B 2370.

— Harvard College Observatory : *Annual report*, A 1707; *Harvard reprint*, H 108.

CANOGA PARK (CALIFORNIA). — North american aviation : *Atomics international.*

CHARLOTTESVILLE. — University of Virginia. Leander Mc Cormick Observatory : *Publications*, P 1436.

CHICAGO. — American dental Association : *Dental abstracts*, D 150.

— Educational Foundation for nuclear science : *Bulletin of the atomic scientists*, B 2251.

— Field Museum of natural history : *Botanical series.*

— Natural history Museum : *Fieldiana* (*Anthropology; Botany; Geology; Geology memoirs; Zoology*), F 245.

— University : *The astrophysical Journal*, A 2685.

— Id. Department of geography : *Research paper.*

COLUMBUS. — U. S. Atomic energy commission. Battelle memorial Institute : [*Publications*].

EASTON. — American chemical Society : *Chemical abstracts*, C 644; *Chemical titles; Journal*, J 594; *The Journal of organic chemistry* (Baltimore), J 525.

— American Society of mechanical engineers : *Applied mechanics reviews*, A 1998.

FREEPORT (NEW YORK). — American physical Society : Voir LANCASTER.

GAINESVILLE. — University of Florida. Florida State Museum : *Bulletin* (*biological sciences*), B 2304; *Director's report*, F 415.

GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station : *Annual report*, N 506; *Bulletin*, N 507.

GOLDEN. — Colorado School of mines : *Bulletin*, C 1051.

LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : *The physical review*, P 478; *Physical review letters* (Freeport), P 479.

LINCOLN. — University of Nebraska. State Museum : *Bulletin of the University of Nebraska State Museum*, B 2437.

LIVERMORE. — University of California. Lawrence radiation laboratory : [*Publications*].

LOS ALAMOS (NEW MEXICO). — University of California. Los Alamos scientific laboratory : *Report*.

MADISON. — Wisconsin Academy of sciences, arts and letters : *Transactions*, T 748.

MINNEAPOLIS. — University of Minnesota. The Observatory : [*Publication*].

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club : *Castanea*, C 374.

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Bulletin*, L 302; *Contributions*, C 1494.

NEW HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical journal*, A 2669.

— Yale University : *Publications in anthropology*, Y 34.

NEW ORLEANS. — Tulane University of Louisiana : *Tulane studies in zoology*, T 1004.

NEW YORK. — Academy of sciences : *Annals*, A 1551; *Transactions*, T 720.

— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American Society of mechanical engineers : Voir EASTON.

— Wenner-Gren Foundation for anthropological research : *Report on the Foundation's activities for the year...*, W 130; *Viking Fund publications in anthropology*, V 329.

— *The Wiley bulletin*, W 270.

— *The Wiley preview*.

OAK RIDGE. — U S. Atomic Energy Commission : *Nuclear safety; Power reactor technology; Progress reports; Reactor core materials; Reactor fuel processing;* [*Publications*].

— Id. National Laboratory : *Publications Unclassified*, U 190.

— Id. Technical Information service : *Nuclear science abstracts*, N 985; *Translation series;* [*Publications*], U 190.

PHILADELPHIA. — Academy of natural sciences : *Notulæ naturæ*, N 890; *Proceedings* P 960.

— American philosophical Society : *Proceedings*, P 971; *Transactions*, T 666.

PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Mathematical reviews*, M 325; *Transactions*, T 666.

READING. — *Addison-Wesley newsletter*, A 488.

ROCHESTER. — University : *Atomic energy project.*

SAINT-LOUIS. — Academy of science of Saint-Louis : *Transactions*, T 657.

SAN FRANCISCO. — California Academy of sciences : *Occasional papers*, O 67; *Proceedings*, P 989.

SEATTLE. — History of science Society : *Isis*, I 996.

STANFORD. — University. Natural history Museum : *Microentomology*, M 891; [*Reprint*].

TROY. — Rensselaer polytechnic Institute : *Annual development report; Rensselaer report.*

UPTON. — Brookhaven national laboratory : *Annual report*, B 1696; *Brookhaven symposie in biology; Progress report nuclear engineering department; Quarterly progress report*, B 1697.

WASHINGTON. — American chemical Society : Voir EASTON.

— U. S. Atomic Energy Commission : *Annual report to Congress; Doorway to legal news; Proceedings of technical meetings.* Voir OAK RIDGE.

— Carnegie Institution. Department of terrestrial magnetism : *Annual report of the director*, C 331; *List of publications.*

— Committee on Government operations : [*Publications*].

— Department of agriculture : *Farmers' bulletin*, F 120; *Technical bulletin*, U 217.

— Id. Agricultural marketing service : *Agricultural situation*, A 664.

— Id. Agricultural research service : *Agriculture handbook; Agriculture information bulletin*, U 200; *Technical bulletin*, U 217.

— Id. Soil conservation service : *Soil conservation*, S 1012; *Soil survey*, S 1017.

— Department of commerce. National bureau of standards : *Monograph; Technical note.*

— Id. Weather bureau : *Monthly weather review*, M 1494.

— Geological survey : *Bulletin*, G 196; *Professional papers*, G 215; *Topographic instructions; Water supply papers*, G 216.

— Joint Committee on atomic energy. 86th Congress. 2d Session : *Report;* [*Publications*].

— National Academy of sciences : *Biographical memoirs*, B 703; *Proceedings*, P 1046.

— Id. International Geophysical Year : *IGY Bulletin; IGY Satellite report.*

— Id. National research council : *Annual report; Nuclear science series;* [*Publications*].

— U. S. Naval Observatory : *Circular*, U 235; *Publications*, P 1448; *Reprint.*

— Id. Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical almanac*, A 937.

— Smithsonian Institution : *Annual report of the board of regents; Smithsonian miscellaneous collections*, S 901.

— Id. Astrophysical Observatory : *Smithsonian contributions to astrophysics*, S 897.

— Id. National Museum : *Annual report*, U 232; *Bulletin* (*Contributions from the Museum of history and technology*), U 233; *Proceedings*, P 1093.

YONKERS. — Boyce Thompson Institute for plant research : *Contributions from Boyce Thompson Institute*, C 1471.

Iles Falkland.

— Falkland Islands dependencies survey : Voir LONDRES.

Mexique.

MEXICO. — Comision nacional de energia nuclear : [*Publicación*].
— Universidad nacional autonoma. Instituto de geologia : *Anales*, A 1273; *Boletin*, B 1140; *Paleontologia mexicana*.

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas*, A 448.
— Institut français d'études andines : *Travaux*, T 777.
— Sociedad de ingenieros del Peru : *Ingenieria*.
— Sociedad nacional de mineria y petroleó : *Boletin*, B 1085.
— Universidad nacional Mayor de San Marcos. Faculdad de ciencias : *Revista de ciencias*, R 777.

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Facultad de ingenieria y agrimensura. Instituto de matematica y estadistica : *Publicaciones*, P 1359.
— Fundacion procardias : *Sistole*, S 770.
— Sociedad de biologia : *Archivos*, A 2321.

Vénézuéla.

CARACAS. — Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana*, A 255.
— Colegio de ingenieros de Venezuela : *Revista*, R 1002.
— Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion*, A 2358.
— Sociedad latino-americana de anatomia patologica : *Revista latino-americana de anatomia patologica*.
— Universidad central de Venezuela. Facultad de ciencias. Escuela de biologia : *Acta biologica Venezuelica*, A 239.
COLINAS DE BELLO MONTE : *Funda VAC, Boletin informativo*.
MARACAIBO. — Universidad del Zulia. Sociedad medico-quirurgica del Zulia : *Revista*.

OCÉANIE.

Australie.

ADELAÏDE. — The Institute of medical and veterinary science : *Annual report of the council*, I 647.
— University : *The australian journal of experimental biology and medical science*, A 2855.
BRISBANE. — University of Queensland : *Papers* (*Department of botany*, U 517; *of geology*, U 519).

MELBOURNE. — National Museum of Victoria : *Memoirs*, M 645.
SYDNEY. — Observatory : *Astrographic catalogue* 1900.0, A 2660; *Papers*, S 2071.
— Royal Society of New South Wales : *Journal and proceedings*, J 288.
— South Pacific commission : *Reviews of publications.*

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information bulletin*, P 36.
— Pacific science Council : Voir WASHINGTON. National Academy of sciences. International Geophysical Year.

Indonésie.

BOGOR. — Kebun Raya Indonesia (Herbarium Bogoriense) : *Annales bogorienses*, A 1377; *Reinwardtia*, R 336.
— Lembaga Penjelidikan Laut (Institute of marine research) : *Penjelidikan laut di Indonesia* (*Marine research in Indonesia*), P 292.
DJAKARTA. — Madjelis ilmu pengetahuan Indonesia (Council for sciences of Indonesia); **Bulletin**; *Indonesian abstracts.*

Philippine.

MANILA. — National Institute of science and technology : **Philippine Abstracts.**



FIN DU TOME DEUX CENT CINQUANTE DEUXIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 252.

JANVIER-JUIN 1961.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Pages.

I. — HISTOIRE DES SCIENCES.

II. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES.

Méthodologie.

Logique mathématique.

Pages.

Théorie des ensembles.

Théorie des nombres.

Algèbre.

Topologie.

Analyse mathématique.

Géométrie.

Analyse appliquée.

Calcul des probabilités.

Mécanique physique.

V. — GÉOGRAPHIE ET NAVIGATION.

VI. — (A). PHYSIQUE MATHÉMATIQUE ET PHYSIQUE THÉORIQUE.

Physique mathématique.

Relativité.

VI. — (B). PHYSIQUE PURE ET APPLIQUÉE.

Métrologie.

Chaleur.

Thermodynamique.

Optique.

Physique atomique.

Physique moléculaire.

Pages.

VII. — CHIMIE PHYSIQUE. CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE.

Chimie physique.

Chimie théorique

Chimie générale.

Chimie organique.

Chimie appliquée.

VIII. — MINÉRALOGIE, GÉOLOGIE, PHYSIQUE DU GLOBE, PALÉONTOLOGIE.

Minéralogie.

Paléontologie.

IX. — BOTANIQUE ET BIOLOGIE VÉGÉTALE.

Botanique.

Taxinomie végétale.

Morphologie végétale.

Physiologie végétale.

Biologie végétale.

Phytogénétique.

Phytopathologie.

Écologie végétale.

X. — ÉCONOMIE RURALE.

Économie rurale.

Agronomie.

XI. — ZOOLOGIE, BIOLOGIE ANIMALE.

Zoologie.

Morphologie.

Physiologie.

XII. — BIOPHYSIQUE ET BIOCHIMIE, TOXICOLOGIE ET PHARMACOLOGIE, MICROBIOLOGIE, IMMUNOLOGIE.

Physique biologique.

Chimie biologique.

Immunologie.

XIII. — PATHOLOGIE, MÉDECINE, CHIRURGIE.

Pathologie.

Médecine. Thérapeutique.



II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

Présentations.

III. — AUTEURS.

M

O

Q

T

U

V

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

160323-62

Imprimé en France.